1885. ANNALEN № 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXVI.

## I. *Ueber die unipolare Leitung erhitzter Gase; von Julius Elster und Hans Geitel.*

Der Zweck dieser Mittheilung ist, darzuthun, dass die früher von Herwig hinsichtlich der unipolaren Leitung der Flammengase aufgestellte Theorie in der von uns nachgewiesenen Electricitätserregung, welche eintritt, sobald Gase mit glühenden Körpern in Contact gerathen, ihre Begründung findet.

„Für das Entscheidende bei der Unipolarität der Flammen halte ich", sagt Herwig[1]), „das Auftreten von freier Electricität in den Flammen selbst, welche, gegen die von aussen eingeführte Electricität wirkend, das Anschmiegen der Flammengase an die Electroden erleichtert oder auch einfach die Uebergabe der äusseren, electrischen Bewegung an die Flammengase entweder erleichtert oder erschwert und damit die Differenz in die Ableitungen hineinbringt." Und ferner[2]): „Man hat dabei einfach zu denken, dass die geladenen Flammengase als leicht bewegliche Körper der durch die Potentialdifferenz an beiden Electroden dargestellten electrischen Triebkraft unterliegen und deshalb von der negativen Electrode fort und zu der positiven hingedrängt werden." Herwig betont ferner, „dass diese Auffassung dadurch von besonderer Bedeutung werden dürfte, dass sie auch die übrigen eigenthümlichen Eigenschaften der Flammenladung, die fast völlig isolirt unter allen unseren Erfahrungen auf electrischem Gebiete stehen, ungezwungen zu erklären im Stande ist." Diese electrische Ladung der Flammengase kann aber, nach Herwig[3]), nur zum kleinsten

1) Herwig, Wied. Ann. 1. p. 517. 1877.
2) l. c. p. 523.
3) l. c. p. 522.

Theile durch den Contact der Gase mit den Electroden hervorgerufen werden; es müssen vielmehr noch weitere electromotorische Kräfte in der Flamme selbst vorhanden sein, durch welche die eigentlich heissen Flammenstellen negative Electricität erhalten, während die positive Electricität in die Umgebung der heissen Stellen gedrängt wird.

Diese Vermuthung Herwig's wird vollständig bestätigt durch unsere Untersuchungen über die electromotorischen Kräfte, die beim Contact von Gasen und glühenden Körpern auftreten. Unser Resultat in Bezug auf die Flammenelectricität liess sich danach folgendermassen zusammenfassen[1]):

Jede Flamme kann angesehen werden als ein Strom heissen Gases, der von aussen eingeführte glühende Electroden, sowie die in ihm suspendirten glühenden Körperchen negativ electrisch erregt; dabei war es wahrscheinlich, dass auch die glühenden Gastheilchen selbst gegen die kälteren die Rolle des glühenden Körpers übernehmen konnten.

Wir haben durch mannigfache Ueberlegungen und Versuche die von Herwig aufgestellte Theorie im einzelnen geprüft und sind dabei in keinem Falle zu einem Resultate gelangt, das den schon früher von uns entwickelten Anschauungen über den electrischen Vorgang in der Flamme widerspräche. Es lassen sich aber aus dieser Theorie noch einige Consequenzen ziehen, die zu interessanten experimentellen Thatsachen führen, deren Erklärung ohne Zugrundelegung der oben entwickelten Anschauungen die grössten Schwierigkeiten bieten dürfte.

Sämmtliche Beobachter, welche das unipolare Leitungsvermögen der Flammen genauer untersuchten, stimmen darin überein, dass das Flammeninnere ein „positiv-unipolarer" Raum ist. Bringt man nämlich in die Flamme zwei möglichst gleiche Platindrähte, welche mit den Polen eines isolirt aufgestellten galvanischen Elementes in Verbindung stehen, während die Flamme durch ein glühendes Platinblech oder auch nur durch den Brenner zur Erde abgeleitet ist, so zeigt der negative Pol stets eine starke electrische Span-

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **19.** p. 616. 1883.

nung, während an dem positiven Pole ein kleiner Rest positiver Electricität zurückbleibt. Dabei ist aber die Spannungsdifferenz an den Polen stets gleich der des Elementes. Dieses von Hankel[1]) aufgefundene Gesetz fanden auch wir durch Messungen an dem Thomson'schen Quadrantelectrometer in jedem Falle bestätigt.

In dieselbe Classe von Erscheinungen gehört auch eine Beobachtung Guthrie's[2]), der fand, dass eine rothglühende Metallkugel schneller einen negativ-electrischen als einen positiv-electrischen Conductor entlade. Die eine solche Kugel umgebende Luft scheint demnach negative Electricität leichter zu entladen, als positive, verhält sich somit gerade entgegengesetzt, wie das Innere einer Flamme. Man darf daher der die Kugel umhüllenden Luftschicht negativ-unipolare Leitung zuschreiben.

Wir haben bereits mehrfach darauf aufmerksam gemacht, dass die Electricitätserregung seitens glühender Körper in sehr reiner Form studirt werden kann an einer Platinkugel, die dadurch zum Glühen gebracht wird, dass in ihr mit Platinschwamm gefülltes Innere ein Gemisch von Benzindampf und Luft geleitet wird. (Paquelin'sche Brenner).[3]) Das Gleiche gilt auch für das Studium der unipolaren Leitungsfähigkeit erhitzter Luft.

Es schien uns nun zunächst geboten, die Guthrie'schen Versuche zu wiederholen. Einem cylindrischen, mit einem Goldblattelectrometer verbundenen Metallconductor wurde die Kugel des Paquelin'schen Brenners gegenüber gestellt, und es ergab sich hier in Uebereinstimmung mit Guthrie, dass der Conductor bedeutend schneller entladen wurde, wenn er negativ electrisch, als wenn er positiv electrisch war. Hierbei sind namentlich zwei Umstände bemerkenswerth. Nämlich erstens: die Entladung durch die glühende Platinkugel

1) Hankel, Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. **7.** p. 1—80. Sep. p. 42. 1859.

2) Guthrie, Chem. News. **45.** p. 116. Beibl. **6.** p. 686. 1882.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **19.** Taf. IX Fig. 1 u. p. 591. 1883. Dieses Instrument dürfte in physikalischen Kreisen weniger bekannt sein; in der Chirurgie findet dasselbe häufig Anwendung.

erfolgt noch in einer Entfernung von $^1/_2$ m und darüber, also in einer Entfernung, in der von einem wirklichen Leitungsvermögen der Luft nicht mehr die Rede sein kann, und zweitens die Erscheinung der Unipolarität verschwindet, d. h. der Unterschied zwischen dem Verhalten der positiven und negativen Electricität fällt fort, wenn man die glühende, zur Erde abgeleitete Kugel dem Conductor sehr nahe (etwa bis zu 2—3 cm) bringt.

Der erstere Umstand findet seine Erklärung leicht darin, dass eine solche glühende Metallkugel die umhüllende Luft stark positiv electrisirt, und zwar derartig, dass jedes Lufttheichen mit einem bestimmten Quantum positiver Electricität behaftet die Kugel verlässt. Die Luft, auch in weiter Entfernung von der Kugel, wird daher mit positiven Lufttheilchen durchmischt, auf welche nun von Seiten des negativ electrischen Körpers eine lebhafte auswählende Anziehung ausgeübt wird. Bei der grossen Beweglichkeit der Lufttheilchen äussert sich diese Anziehung noch auf beträchtliche Entfernungen hin. Ist nun der negativ-electrische Körper nicht mit einer stetigen Electricitätsquelle in Verbindung, welche den durch den Anprall der positiven Lufttheilchen entstehenden Electricitätsverlust deckt, so wird eine mehr oder weniger schnelle Entladung des Conductors erfolgen.

Wird die glühende Kugel dem Conductor nahe gebracht, so wird, falls der letztere nicht mit einer stetigen Electricitätsquelle in Verbindung steht, auch hier bei positiver Electrisirung des Conductors eine sofortige Entladung erfolgen müssen. Es ist nämlich zu berücksichtigen, dass das Potential des Metallconductors in Praxi stets ein bei weitem höheres sein wird, als das, welches sich auf der glühenden Kugel durch die Reibung der Luft entwickelt. Bringt man daher den Paquelin'schen Brenner zu nahe, so überwiegt die Influenz seitens des Conductors die electromotorische Kraft zwischen Luft und glühendem Platin. Die abfliegenden Lufttheilchen verhalten sich alsdann genau wie die Tropfen des Thomson'schen Tropfensammlers; sie verlassen die Kugel behaftet mit einer Electricität, welche der des Conductors entgegengesetzt ist. Dazu kommt noch, dass erhitzter

Luft auch ein wirkliches Leitungsvermögen zukommt, sodass der Conductor durch die umhüllende, erhitzte Luftschicht auch leitend mit der Erde in Verbindung gesetzt wird. Eine glühende Kugel wirkt demnach in der Nähe gerade so, wie eine zur Erde abgeleitete Flamme.[1])

Es schien uns nun ferner von Interesse, das Verhalten stetiger Electricitätsquellen in der heissen, die Kugel des Paquelin'schen Brenners umhüllenden Luftschicht zu prüfen. Zu dem Ende wurden die Messingkugeln *A* und *B* eines Henley'schen Ausladers in eine solche Lage zu der glühenden Kugel *C* gebracht, dass sie derselben in horizontaler Richtung möglichst nahe standen. Beide Kugeln waren mit den Polen einer isolirt aufgestellten galvanischen Batterie von zwei, resp. neun Elementen verbunden. Der Paquelin'sche Brenner war zur Erde abgeleitet; die Pole der Batterie konnten je nach Bedürfniss mit dem einen Quadrantenpaar eines Thomson'schen Electrometers in Verbindung gebracht werden, dessen anderes Quadrantenpaar ständig zur Erde abgeleitet war.

Es ist hier zunächst einer Fehlerquelle zu gedenken die die ganze Erscheinung der unipolaren Leitung trüben kann. Ist nämlich die Stellung der Kugeln *A* und *B* zu *C* unsymmetrisch, so wird die Gasschicht zu beiden Seiten von *C* verschiedenen Widerstand haben; mithin werden hierdurch Erscheinungen bewirkt werden können, welche von wirklicher Unipolarität nicht zu unterscheiden sind. Nehmen wir z. B. an, *A* sei positiv, *B* negativ, und die Entfernung zwischen *A* und *C* grösser als zwischen *B* und *C*, so wird auch der Widerstand zwischen *A* und *C* grösser sein, als zwischen *B* und *C*; es muss also eine Anhäufung positiver Electricität auf *A* stattfinden. Diese Fehlerquelle lässt sich aber dadurch vollständig vermeiden, dass man *A* und *B* so nahe wie möglich an *C* heranschiebt, alsdann die Pole des Elementes vertauscht und die Verbindung zum Electrometer umlegt. Aendert hierbei die Electrometernadel ihre Einstellung nicht, so ist die Stellung von *A* und *B* zu *C* symmetrisch, und die

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität. 1. p. 93. 1882.

Widerstände $AC$ und $CB$ sind einander gleich. Bei allen im Folgenden mitgetheilten Versuchen wurde für eine derartige Stellung der Kugeln Sorge getragen. Es ergab sich nun das nach Herwig's Theorie zu erwartende Resultat, dass die heisse Luftschicht sich umgekehrt wie das Flammeninnere verhält, also „negativ-unipolar" ist.

Um die Frage zu entscheiden, ob Unipolarität vorliegt, ist die Kenntniss des Potentials nothwendig, auf welche das Leitersystem: Kugeln, Elemente und Leitungsdrähte durch die glühende Kugel gebracht wird; dieses Potential ist von den beobachteten Spannungen an den Polen in Abrechnung zu bringen.

Bei einem Versuche z. B. nahmen die Messingkugeln eine Spannung ($K$) von $+55{,}8$ an. An den Polen des Elementes ergab sich für den positiven Pol ($+P$) die Spannung $+148{,}1$, an dem negativen Pol ($-P$) die Spannung $+54{,}1$. Subtrahirt man von beiden Werthen $K$, so berechnet sich die Spannung am positiven Pole zu $+92{,}3$, am negativen zu $-1{,}7$. Am positiven Pole tritt fast die ganze electromotorische Kraft der Elemente auf, während am negativen Pole nur ein kleiner Rest der Spannung ($-1{,}7$) verbleibt. Die Differenz $+92{,}3 - (-1{,}7)$ liefert 94,0, die electromotorische Kraft der Batterie, welche durch eine directe Messung zu 95,6 bestimmt wurde. Dass beide Werthe etwas voneinander abweichen, hat darin seinen Grund, dass es schwer ist, die Kugel des Brenners auf ganz gleichem Glühzustand zu erhalten. Die Erhitzung derselben wurde stets soweit getrieben, bis das Maximum der electromotorischen Kraft eintrat; alsdann gab die Differenz $+P-(-P)$ stets sehr nahe die electromotorische Kraft der Batterie.

In der folgenden Tabelle geben wir eine Reihe von Beobachtungen, aus welchen das negativ-unipolare Verhalten erhitzter Luft mit voller Evidenz zu Tage tritt.

Die zwischen 92 und 96 liegenden, in der letzten Columne verzeichneten Ablenkungen rühren von zwei constanten, die zwischen 279 und 288 liegenden Ablenkungen von 9 inconstanten Cu-Zn-Elementen her; die electromotorische

Kraft eines solchen Elementes betrug ca. 32; die eines Normaldaniell 34.

| Nr. | Freie Spannung auf den Messingkugeln (ohne Batterie) | Beobachtete Spannung am | | Reducirte Spannung ($\pm P - K$) am | | E. K. der Batterie |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $K$ | $+P$ | $-P$ | $+P$ | $-P$ | |
| 1 | +55,8 | +148,1 | +54,1 | + 92,3 | −1,7 | 95,6 |
| 2 | +43,0 | +127,0 | +34,5 | + 84,0 | −8,5 | 95,6 |
| 3 | +37,0 | +127,0 | +35,0 | + 90,0 | −2,0 | 95,6 |
| 4 | +57,0 | +146,0 | +50,0 | + 89,0 | −7,0 | 94,0 |
| 5 | +54,0 | +140,0 | +50,0 | + 86,0 | −4,0 | 92,0 |
| 6 | +54,0 | +139,0 | +48,0 | + 85,0 | −6,0 | 92,0 |
| 7 | +60,0 | +332 | +52 | +272 | −8 | 288 |
| 8 | +56 | +339 | +56 | +283 | ±0 | 288,0 |
| 9 | +50 | +332,8 | +50,2 | +272,8 | −0,2 | 279,0 |

Besonders interessant erscheinen uns die mit grösseren electromotorischen Kräften angestellten Versuche; auch hier zeigt sich am negativen Pole stets nur eine sehr geringe, in manchen Fällen (vgl. Nr. 8 und 9) auch gar keine Spannung, sodass also die an der glühenden Kugel entwickelte Electricität genügt, die Spannung an dem negativen Pole einer Batterie von ca. 8,5 Daniell auf Null zu reduciren.

Auch der Umstand sei noch erwähnt, dass die Spannung an den Polen eine etwas gleichmässigere wird, sobald man die Platinkugel auf Gelbgluth erhitzt. Hierdurch wird offenbar der Widerstand $AC$ und $BC$ bedeutend verringert, und auch der positive Pol verliert einen kleinen Theil seiner Ladung. Natürlich muss alsdann um den gleichen Betrag die Spannung am negativen Pole steigen. Immer bleibt aber die Erscheinung der Unipolarität, in welchem Glühzustande sich auch die Kugel befinden mag, als solche bestehen.

Es liegt auf der Hand, dass die hier vertretene Anschauungsweise sich ohne Schwierigkeit auf das Innere der Flamme übertragen lässt. Nur hat man zu bedenken, dass man es in diesem Falle mit einem Mittel von wesentlich

negativ-electrischem Charakter zu thun hat; infolge davon kehrt sich die Erscheinung der Unipolarität um: es bleibt jetzt eine geringe Spannung am positiven Pol, während fast die volle Spannung des Elementes am negativen Pole zu Tage tritt.

In einer späteren Entgegnung[1]) auf einige von Braun[2]) erhobene Bedenken betont Herwig, dass die Prüfung seiner in Bezug auf die unipolare Leitungsfähigkeit der Flammengase entwickelten Anschauungen einfache Versuche erfordere. Die hier mitgetheilten entsprechen dieser Anforderung vollkommen und dürften deshalb eine wesentliche Stütze der Herwig'schen Theorie bilden. Zugleich liegt in ihnen auch eine gewisse Erweiterung derselben, denn es ergibt sich als unmittelbare Folgerung, dass jedes erhitzte Gas positiv oder negativ unipolar ist, je nachdem die Theilchen desselben oder auch in demselben suspendirte Körper mit negativer oder positiver Electricität behaftet sind.

Der Vorgang der unipolaren Leitung ist in den Flammen demnach folgender:

1) Leuchtende Flammen sind erfüllt von einer grossen Menge in heller Weissgluth befindlicher Kohlenpartikelchen, die gegen das umgebende Gas dauernd negativ electrisch sind. Tauchen also zwei entgegengesetzt geladene Electroden in die Flamme ein, so weichen diese negativ-electrischen Körper der negativen Electrode vermöge electrostatischer Abstossung aus, gerathen dagegen vorzugsweise in Contact mit der positiven Electrode und neutralisiren die auf ihr befindliche Ladung. Dabei geben sie aber ihre Electricität nicht dauernd ab, sondern gewinnen das Potential, das sie durch Berührung mit der Electrode verloren, vermöge der zwischen heissen Gasen und glühenden, festen Körpern wirkenden electromotorischen Kraft, sofort wieder. Es darf also der Vorgang nicht so gedacht werden, als ob ein und dasselbe Theilchen innerhalb der Flamme sich von der

1) Herwig, Wied. Ann. **4.** p. 460. 1878.
2) Braun, Wied. Ann. **3.** p. 436. 1878.

positiven zur negativen Electrode hin bewege, eine Auffassung, welche Braun[1]) zu den von ihm gegen Herwig's Theorie vorgebrachten Bedenken Anlass gegeben zu haben scheint.

2) Bei nichtleuchtenden Flammen ist die Erklärung der unipolaren Leitungsfähigkeit mit etwas grösseren Schwierigkeiten verknüpft, insofern, als man entweder annehmen muss, dass auch sie immer noch eine genügende Anzahl fester, glühender Partikelchen enthalten, oder dass die heissen, glühenden Gastheilchen sich gegen die weniger heissen ebenso verhalten, wie glühende, feste Körper gegen umgebende Gase, eine Vermuthung, die wir schon früher als wahrscheinlich ausgesprochen haben.

Wolfenbüttel, im Juni 1885.

---

## II. *Ueber neuere Thermosäulen; von H. Kayser.*

In neuerer Zeit hat sich die Aufmerksamkeit wieder mehr auf die Benutzung der Thermosäulen gelenkt, und es sind daran Verbesserungen angebracht worden, durch welche eine häufigere Benutzung derselben wohl empfehlenswerth erscheint.

Ich habe daher einzelne solcher Säulen auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht, indem ich bei verschiedenem Gasverbrauch die electromotorische Kraft und den inneren Widerstand bestimmte. Ersteres geschah nach der du Bois-Rey-

1) Bezüglich der von Braun l. c. p. 445 angeführten Versuche E. Becquerel's (Ann. de chim et de phys. (3) **39**. p. 355. 1853) möchten wir bemerken, dass jeder in einem Gase glühende Körper eine stetige Quelle negativer Electricität bildet, die, falls der Körper zur Erde abgeleitet ist, in dem Leitungsdrahte einen continuirlichen electrischen Strom erregt. Dieser Umstand ist von Becquerel nicht berücksichtigt worden; schon aus diesem Grunde dürften seine Versuche, selbst wenn man von dem von Herwig gerügten Mangel an Einfachheit absieht, nicht einwurfsfrei sein.

mond'schen Methode durch Vergleichung mit einem sehr constanten Daniell'schen Elemente nach v. Helmholtz' Construction; der Widerstand wurde nach der Wheatstone'schen Brückenmethode mit Wechselströmen und Telephon bestimmt.

Zuerst untersuchte ich eine ältere Noë'sche Säule mit 132 Elementen; es ergab sich:

| $g$ | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $e$ | 2 | 3,9 | 4,8 | 6,3 | 6,9 | 7,5 | 8 |
| $w$ | — | 13,5 | 13,0 | 12,6 | 12,3 | 11,8 | 11,3 |

Der Gasverbrauch $g$ ist in Litern pro Stunde, die electromotorische Kraft $e$ in Volt, der Widerstand $w$ in Ohm angegeben. Im kalten Zustand betrug der Widerstand etwa 10,7 Ohm. Es zeigt sich also, dass bei steigender Temperatur der Widerstand erst zunimmt, dann wieder abnimmt.

Die Noë'schen Säulen sind in letzter Zeit dadurch wesentlich verbessert worden, dass die Drähte, welche bisher die Stäbe aus Wismuthlegirung verbanden, durch breitere Metallbänder ersetzt worden sind; es ist dadurch der innere Widerstand der Elemente erheblich verringert, ihre Haltbarkeit erhöht worden. Dieselben sind unter dem Namen der Noë-Rebiceck'schen Säulen im Handel[1]), in der bekannten sternförmigen Anordnung.

Mir standen zwei solche ganz neue Säulen zur Verfügung mit 20, resp. 25 Thermoelementen. Nach Entzünden der Gasflamme steigt die electromotorische Kraft rasch, um dann wieder etwas abzunehmen, weil sich allmählich auch die von der Flamme entfernten Löthstellen erwärmen.

Nach 10 bis 15 Minuten wird die electromotorische Kraft constant und bleibt dies, wie es scheint, unbegrenzt lange, soweit die äusseren Bedingungen, nämlich Gasdruck, Zimmertemperatur u. s. w. unverändert blieben. Darin liegt ein wesentlicher Vorzug vor den galvanischen Elementen. Mit wachsendem Gasverbrauch wächst die electromotorische Kraft allmählich immer langsamer.

1) Zu beziehen durch Lisser und Beneke, Berlin, Inselstr.

Es fanden sich für die beiden Säulen folgende Tabellen:

Sternsäule von 20 Elementen.

| $g$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $e$ | 0 | 0,34 | 0,64 | 0,93 | 1,21 | 1,48 | 1,76 | 1,81 | 1,87 | 1,92 |

Sternsäule von 25 Elementen.

| $g$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $e$ | 0 | 0,28 | 0,54 | 0,80 | 1,07 | 1,31 | 1,52 | 1,70 | 1,85 | 1,96 | 2,06 |

Es erreichen und überschreiten also beide Säulen die electromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes. Die kleine Säule zeigt sich der grösseren überlegen; erst bei 90 l per Stunde wird sie durch dieselbe überholt.

Es wurde nun auch der Widerstand der Säulen bestimmt, und zwar zunächst der grösseren Säule. Dabei traten eigenthümliche Erscheinungen auf. Während nämlich bei zunehmendem Gasverbrauch der Widerstand anfangs steigt, so erreicht er bei etwa $g = 60$ ein Maximum, um dann wieder ganz bedeutend abzunehmen. Weiter aber zeigte sich, dass der Widerstand überhaupt variabel ist auch für gleiches $g$, und noch von Bedingungen abhängen muss, deren Auffindung mir nicht gelungen ist.

Die erste mit der neuen Säule ausgeführte Bestimmung ergab, dass der Widerstand von 0,897 Ohm bei $g = 0$ wuchs bis 1,152 Ohm, dann abnahm bis 0,831 Ohm bei $g = 90$. Bei jeder folgenden Bestimmung wurde der Widerstand kleiner; so ergab die vierte Beobachtungsreihe, dass der Widerstand von 0,637 Ohm bei $g = 0$ wuchs bis 0,831 Ohm bei $g = 62$, dann bis 0,779 Ohm bei $g = 100$ abnahm. Es waren dies die bei dem betreffenden Gasverbrauch kleinsten erhaltenen Werthe. Bei den folgenden Bestimmungen war der Widerstand etwas grösser und schwankte um folgende Werthe:

Widerstand der Säule von 25 Elementen.

| $g$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $w$ | 0,661 | 0,699 | 0,727 | 0,774 | 0,812 | 0,840 | 0,868 | 0,859 | 0,840 | 0,812 | 0,774 | 0,746 |

Noch weit auffallender gestaltet sich der Verlauf der Widerstandsänderung bei der kleineren Säule, was folgende Tabelle zeigt.

Widerstand der Säule von 20 Elementen.

| $g$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $w$ | 1,029 | 1,114 | 1,180 | 1,171 | 1,057 | 0,944 | 0,859 | 0,793 | 0,755 | 0,717 |

Die sehr starke Abnahme des Widerstandes dieser Säule bringt ein eigenthümliches Resultat hervor. Berechnet man $e/wg$ für verschiedene $g$, so bedeutet dies die Intensität des Stromes bei widerstandslosem Schluss des Elementes, berechnet pro Liter Gas. Diese Grösse sollte mit wachsendem $g$ abnehmen, da die Wärmeabgabe an die äussere Luft immer grösser wird, immer mehr Wärme verloren geht. Bei der grössen Säule nimmt in der That $e/wg$ dauernd ab von 0,0405 bei $g = 10$ bis 0,0266 bei $g = 100$. Bei der kleinen Säule dagegen sind die Zahlen:

| $g$ | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{e}{wg}$ | 0,0305 | 0,0271 | 0,0265 | 0,0286 | 0,0314 | 0,0341 | 0,0326 | 0,0309 | 0,0286 |

Bei $g = 60$ wird also das Gas am besten ausgenutzt. Beide Säulen sind der alten Noë'schen wesentlich überlegen, da für diese $e/wg$ etwa $= 0{,}002$ ist.

Ich habe ferner eine Säule nach Clamond'scher Construction, wie sie von Koch in Eisleben geliefert wird, untersucht. Für dieselbe ergab sich:

| $g$ | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $e$ | 0,5 | 2,3 | 3,8 | 5,0 | 5,6 | 6,1 |
| $w$ | 2,95 | 3,3 | 3,56 | 3,75 | 3,93 | 4,07 |

Es findet hier eine dauernde Zunahme des Widerstandes mit steigendem Gasverbrauch statt, obgleich auch hier Wismuthlegirung benutzt wird. Es ist hier $e/wg = 0{,}005$, also sie ist auch nicht so leistungsfähig, wie die Noë-Rebicek'schen Säulen.

Da die Thermosäulen zweifellos viel bequemer sind, als die galvanischen Elemente, so fragt sich noch, ob sie etwa eine viel theurere Stromquelle sind. Eine Vergleichung mit Bunsen'schen Elementen zeigt, dass gerade in den Fällen, wo diese besonders unbequem sind, nämlich bei geringem äusseren Widerstand, wo sie rasch erschöpft sind, und viel Dämpfe entwickeln, die Thermosäulen einen entweder billigeren oder doch nur unbedeutend theureren Strom liefern.

Schliesslich wäre noch zu erwähnen, dass sowohl die Noë-Rebicek'schen als auch die Clamond'schen Säulen in grösserem Modell geliefert werden, sowohl mit mehr Elementen, als mit geringerem Widerstand.

Ausser diesen Formen existirt noch eine Säule von Lautensack in Wien, die, aus 120 Elementen bestehend, eine electromotorische Kraft von 6 Volt, einen Widerstand von 3 Ohm haben soll. Eine solche Säule ist mir indess nicht zugänglich gewesen.

Berlin, Juni 1885.

---

## III. *Ueber galvanische Trockenelemente und deren Anwendung zu electrometrischen und galvanometrischen Messungen; von W. v. Beetz.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Bayr. Acad. vom 2. Mai 1885 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 1.)

Vor mehr als Jahresfrist habe ich den Vorschlag gemacht, für electrometrische Messungen galvanische Elemente in Anwendung zu bringen, deren Leitungsflüssigkeit an einen festen Körper gebunden ist.[1]) Als solche Elemente empfahlen sich besonders trockene Daniellelemente, bestehend aus U-förmig gebogenen Glasröhren, die zur einen Hälfte mit einem mit Kupfervitriollösung, zur anderen mit einem mit Zinkvitriollösung angerührten Gypsbrei gefüllt waren; vor

1) W. v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 402. 1884.

dem Erstarren wurde in den erstgenannten Brei ein Kupferdraht, in den letztgenannten ein Zinkdraht gesteckt, und endwurden die Oberflächen der beiden Gypspasten mit Paraffin übergossen. Ich habe solche Elemente als Normalelemente für electrometrische Messungen empfohlen, dann aber auch aus ähnlichen, aus geraden Röhren construirten Elementen Säulen zusammengesetzt, welche zur Ladung von Quadrantenelectrometern an Stelle der sonst angewandten Wasserbatterien dienen sollen. Nachdem ich nun mit den Normalelementen 15 Monate, mit den Ladungsbatterien ein Jahr lang gearbeitet habe, erlaube ich mir, die mit denselben gemachten Erfahrungen bekannt zu geben.[1])

Ich muss zunächst die Bemerkung vorausschicken, dass ich in meiner früheren Mittheilung den Werth der electromotorischen Kraft meiner Elemente durch Vergleich mit Zinkkupferelementen bestimmt habe, welche nach der Vorschrift von Kittler[2]) aus concentrirter Kupfervitriollösung und concentrirter Zinkvitriollösung, reinem Kupfer und reinem amalgamirten Zink hergestellt waren, und deren beide Flüssigkeiten durch ein mit Zinkvitriollösung gefülltes Heberrohr mit capillaren Endöffnungen untereinander verbunden waren. Die electromotorische Kraft solcher Elemente fand Kittler = 1,059 Volt, und zwar durch Vergleich derselben mit einem Latimer-Clarkelemente, dessen electromotorische Kraft nach vorläufiger Annahme = 1,457 Volt festgestellt war. Nun hat einerseits Lord Rayleigh[3]) seit jener Zeit einen genauer bestimmten Werth dieser Kraft angegeben, nämlich 1,434 Volt; andererseits ist das von mir als Ausgangspunkt benutzte Daniellelement mit Zinkvitriollösung nicht identisch mit dem von Kittler untersuchten. Ich finde immer höhere Werthe für dasselbe, und auch Hr. Kittler theilte mir mit, dass ihm spätere Messungen stets höhere

1) Der Gedanke, die Flüssigkeiten in den Elementen zu fixiren, ist neuerdings wiederholentlich aufgetaucht, namentlich bei den Etalonelementen von Crova und Garbe (Journ. de phys. (2) **3.** p. 299. 1885) und in den Elementen von Onimus (Compt. rend. **98.** p. 1577. 1885.)

2) Kittler, Wied. Ann. **17.** p. 865. 1882.

3) Lord Rayleigh, Proc. Lond. Roy. Soc. 1884. p. 146.

Werthe geliefert haben. Ich habe mich übrigens früher selbst überzeugt, dass das Verhältniss der electromotorischen Kräfte der beiden mit Schwefelsäure und Zinkvitriollösung gefüllten Daniellelemente, welche Hr. Kittler damals in meinem Laboratorium untersuchte, in der That so gross war, wie es angegeben worden ist; der Zinkvitriol, mit welchem spätere Versuche gemacht worden sind, enthält also vielleicht Spuren freier Säure, ich habe stets käuflichen, sogenannten chemisch reinen Vitriol angewandt und mit dessen concentrirter Lösung die electromotorische Kraft bis zu 1,06 Volt (statt 1,042 Volt) erhalten. Carhart[1]) erhielt (nach der Compensationsmethode) sogar keine niederen Werthe als 1,111 Volt. Um alle Unsicherheit zu vermeiden, habe ich in gegenwärtiger Mittheilung stets die electromotorische Kraft des Normaldaniell, welches verdünnte Schwefelsäure enthält, als Ausgangspunkt gewählt. Auf die von Lord Rayleigh angegebene electromotorische Kraft des Latimer-Clark-Elementes bezogen, ergibt sich die dieses Normalelementes mit Benutzung des sowohl von Kittler, als von v. Ettingshausen[2]) angegebenen Verhältnisses = 1,175 Volt. Aus Gründen, welche weiter unten entwickelt werden, habe ich statt dieses Werthes für meine Vergleichungen den wenig abweichenden 1,177 Volt (zwischen 16 und 20° gemessen) zu Grunde gelegt.

In meinen ältesten Trockenelementen, bezeichnet mit Nr. 1 bis 3 (Gruppe I), war der Zinkdraht nicht amalgamirt, um ihn nicht zu brüchig zu machen. In allen später angefertigten ist der Draht mit Schellack überzogen; nur die Spitze ist metallisch gelassen und amalgamirt. Die Zink- und Kupfervitriollösungen waren bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt in den Elementen von Nr. 4 bis 16 (Gruppe II), dagegen mit einem halben Volumen Wasser verdünnt in den Elementen von Nr. 17 bis 23 (Gruppe III). Die Lösungen für die Elemente Nr. 24 bis 30 (Gruppe IV) waren im Sieden concentrirt, und den für die Elemente Nr. 31 bis 39

1) Carhart, Sill. Journ. (3) **28.** p. 374. 1884.
2) v. Ettingshausen, Zeitschr. f. Electrotechn. **5.** p. 10. 1884.

(Gruppe V) verwandten, im Sieden gesättigten Lösungen war noch ein Ueberschuss von pulverisirtem Salze zugesetzt. Endlich war in allen Elementen von Nr. 15 an der grösste Theil des U-förmigen Rohres mit gewöhnlichem, mit Wasser angerührtem Gypsbrei gefüllt, während nur die oberen etwa 4 cm langen Enden mit dem mit den Vitriollösungen angerührtem Gypsbrei angefüllt wurden. Mit diesen verschiedenen Gruppen von Elementen wurden zu verschiedenen Zeiten Messungen angestellt, um die in denselben etwa vorgegangenen Veränderungen kennen zu lernen. Ich werde im Folgenden aus jeder Gruppe nur die an einigen ihrer Repräsentanten gemachten Erfahrungen mittheilen, wozu ich vorzugsweise solche Elemente auswähle, mit denen zwischen den einzelnen Messungen mannigfaltige Versuche mit Stromschlüssen ausgeführt worden waren.

| | | 24. Febr 1884 | 13. Mai 1884 | 29. Juni 1884 | 20. Sept. 1884 | 22. Jan. 1885 | 9. März 1885 | 8. April 1885 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 1,047 | — | 1,045 | 1,049 | — | 1,050 | 1,045 |
| | 2 | 1,045 | — | 1,043 | 1,044 | — | 1,048 | 1,044 |
| II | 4 | — | 1,059 | — | 1,054 | 1,055 | 1,056 | 1,050 |
| | 8 | — | 1,057 | 1,055 | 1,054 | 1,058 | 1,055 | 1,054 |
| III | 19 | — | — | 1,066 | 1,068 | 1,067 | 1,064 | 1,069 |
| | 21 | — | — | 1,068 | 1,068 | 1,068 | 1,069 | 1,068 |
| IV | 26 | — | — | — | — | 1,062 | 1,064 | 1,062 |
| | 28 | — | — | — | — | 1,064 | 1,065 | 1,062 |
| V | 36 | — | — | — | — | 1,060 | 1,060 | 1,060 |
| | 39 | — | — | — | — | 1,061 | 1,061 | 1,063 |

Aus der vorstehenden Tabelle ist Folgendes ersichtlich: Die geringste electromotorische Kraft haben die Elemente mit nicht amalgamirtem Zink (I), die grösste die mit verdünnten Vitriollösungen (III). An Haltbarkeit verdient kaum eins der Elemente den Vorzug vor dem anderen. Die vorkommenden Schwankungen hängen von der Zeit ab, während welcher die Elemente vor der Messung geruht hatten, soweit sie nicht in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen. Ich glaube deshalb, auch jetzt noch die trockenen Daniellelemente als Normalelemente für electrometrische Messungen empfehlen zu dürfen, namentlich da dieselben, wie ich früher gezeigt habe, eine von Temperaturschwankungen sehr wenig

beeinflusste electromotorische Kraft besitzen. Immerhin wird es für jedes ein für allemal fest zusammengesetztes Element zweckmässig sein, wenn es von Zeit zu Zeit der Controle durch Vergleich mit einem frisch zusammengesetzten Normaldaniell unterworfen wird.

Nicht so gut sind die Erfahrungen, welche ich über die Haltbarkeit der aus trockenen Daniellelementen zusammengesetzten Säulen zur Ladung der Electrometer gemacht habe, wenigstens so lange diese Säulen die von mir vorgeschlagene Form hatten, wie dieselbe in meiner ersten Mittheilung abgebildet ist. Die Elemente waren sehr kurz (8 cm) und wurden zu je 12 an den beiden letzten Zink- und Kupferdrähten aufgehängt. Zuerst hatten alle Reihen fast genau gleiche Potentialdifferenzen, allmählich sank dieselbe in der einen oder anderen Reihe ziemlich plötzlich, während sie in der Mehrzahl der Reihen ganz constant blieb. Als Grund dieser Erscheinung ergab sich die Lockerung der Drähte im Gypsgusse; durch Eindrücken derselben konnte die Potentialdifferenz wieder gehoben werden, wenn auch nicht ganz auf die alte Höhe. Diesen schädlichen Einfluss habe ich vollkommen entfernt, indem ich die Elemente nicht mehr aufhängen, sondern die Glasröhren, bevor sie gefüllt werden, in ihrer Mitte zwischen je zwei mit Paraffin bedeckte Holzleisten einbetten lasse. Alles Hin- und Herbiegen der Drähte ist dadurch unmöglich gemacht. Die zwölf Leistenpaare werden dann einander parallel in einen Rahmen eingeschoben und die Enddrähte durch Klemmschrauben untereinander verbunden. Die so hergestellten Säulen haben bisher keine Veränderung gezeigt und können jetzt ohne Gefahr transportirt werden.

Die Anordnung, dass der grösste Theil der U-förmigen Röhren meiner Normalelemente mit gewöhnlichem Wassergyps angefüllt wurde, ist zunächst getroffen worden, um den Widerstand derselben zu vergrössern, dann aber auch, um das Diffundiren der Kupfervitriollösung in die Zinkvitriollösung zu verhindern; eine solche Diffusion findet nämlich trotz des Erstarrens der Gypsmassen noch lange statt, und ich befürchtete ein schliessliches Uebertreten des Kupfer-

vitriols bis an die Zinkdrähte. Aber auch wenn der Wassergypsguss vollständig ausgetrocknet ist, bevor die mit den Vitriollösungen angerührten Breimassen aufgegossen werden, findet ein Eindringen in den trockenen Gyps statt und wird dadurch der Widerstand mehr und mehr verringert. Das Eindringen ist hier ein capillares, und um ihm sobald als möglich ein Ende zu machen, habe ich in den Gruppen IV und V Lösungen angewandt, aus denen die Salze bei der Abkühlung auskrystallisiren. Die Erstarrung besteht also hier nicht nur in der Wasserbindung durch den Gyps, sondern ausserdem noch im Krystallisationsvorgange. Diese Anordnung, welche mir die vortheilhafteste zu sein scheint, habe ich jetzt auch auf Herstellung der Ladungssäulen angewandt. Jedes Element derselben hat eine Länge von 10 cm und enthält in seiner Mitte auf die Länge von 5 cm Wassergyps.

Ausser den trockenen Daniellelementen habe ich versucht, Trockenelemente mit Zink- und Silberdrähten herzustellen. An die Stelle des mit Kupfervitriollösung angerührten Gypsbreies brachte ich einen Gyps, dem fein vertheiltes Chlorsilber beigemengt war, und der dann mit Wasser angerührt wurde; in den erstarrenden Brei wurde ein Draht von chemisch reinem Silber gesteckt. Da Chlorsilberelemente so vielfach in Anwendung gekommen sind, hoffte ich auch von trockenen Chlorsilberelementen einen guten Erfolg, wurde aber durchaus enttäuscht. Die electromotorische Kraft des Elementes war nicht höher als 1,094 Volt, verminderte sich beim Schliessen des Elementes schnell und erholte sich nach dem Oeffnen nicht vollständig. Dagegen erhielt ich ein sehr gutes Resultat, wenn ich den Gyps mit einer concentrirten oder noch besser mit einer in der Siedhitze übersättigten Silbernitratlösung angerührt hatte. Die electromotorische Kraft solcher Elemente wurde = 1,52 Volt gefunden und hat, obwohl während eines Vierteljahres sehr viel mit den Elementen experimentirt ist und dieselben sehr oft und sehr lange geschlossen worden sind, bis heute immer wieder denselben Werth angenommen.

Ueber die Wirkung kürzeren oder längeren Schliessens

auf die electromotorische Kraft der Trockenelemente kann nur wiederholt werden, was in meiner ersten Mittheilung gesagt ist: wenn nach aufgehobenem Schlusse am Electrometer die Potentialdifferenz gemessen wird, so zeigt sie sich wenig verringert, nach tagelangem Schlusse vielleicht um 1 bis höchstens 2 Proc.; nach längerer Oeffnung stellt sich die alte electromotorische vollkommen wieder her. Aber der Werth, der da gemessen worden, ist nicht derjenige, bis zu welchem die Potentialdifferenz während des Schlusses hinabgesunken war, weil während der kurzen Zeit, welche die Messung in Anspruch nimmt, das Element sich schon beträchtlich erholt. Ueber jenen Minimalwerth können nur gleichzeitige galvanometrische und electrometrische Messungen Aufschluss geben.

Zu den galvanometrischen Messungen bediente ich mich eines Wiedemann'schen Spiegelgalvanometers von Sauerwald, von dem gewöhnlich nur eine Multiplicatorrolle, und diese bis an das Ende des Schlittens hinausgeschoben, benutzt wurde. Als Widerstandsmaass diente ein Siemens'scher Stöpselrheostat, nach Q.-E. getheilt, und die Widerstände 1000, 2000, 2000, 5000 und neunmal 10000 Q.-E. enthaltend. Die Widerstände wurden mit einem neuen Etalon der Siemenseinheit (Nr. 3183) verglichen, und, wo ihre Uebersetzung in Ohm nöthig war, wurde die Definition 1 Ohm = 1,06 Q.-E. zu Grunde gelegt.

Der innere Widerstand eines Elementes kann nach der Ohm'schen Methode nur dann gemessen werden, wenn bei Einschaltung äusserer Widerstände von verschiedenem Betrage sich die electromotorische Kraft nicht merklich ändert. Wenn also drei verschiedene Widerstände ($w$) nacheinander eingeschaltet werden, so müssen die aus je zwei Beobachtungen der Stromstärke ($i$) berechneten inneren Widerstände gleichen Werth haben. Ich führe einige Beispiele solcher Widerstandsmessungen an; der gefundene Widerstand ist natürlich gleich dem des Elementes ($R$) plus dem des Multiplicators ($g$).

| Element Nr. 4. | | | Element Nr. 29. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $w$ | $i$ | $R+g$ | $w$ | $i$ | $R+g$ |
| 50000 | 231 | 16030 | 10000 | 717 | 136 080 |
| 10000 | 586 | | 5000 | 909 | |
| 1000 | 895 | 16070 | 0 | 1243 | 136 200 |

Um derartig übereinstimmende Resultate zu erhalten, muss man für vollständige Temperaturconstanz der Elemente Sorge tragen, denn deren innerer Widerstand nimmt mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Ich habe das zu untersuchende Element jedesmal einige Stunden vor der Messung in ein Futteral von dickem Filz gesteckt, das dann noch von einem Mantel von weicher Baumwolle umgeben wurde. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur ist aus folgendem Beispiel ersichtlich:

Das Element Nr. 29 wurde in Eiswasser bis auf 1,5° abgekühlt; sein Widerstand betrug (nach Abzug des Galvanometerwiderstandes $g = 5427$ Q.-E.) bei dieser Temperatur 232 300 Q.-E. Bei 20° wurde derselbe = 132 900 Q.-E. gefunden. Diese Abnahme des Widerstandes ergibt den Temperaturcoëfficienten 0,040 für einen Grad Temperaturdifferenz, d. h. genau denselben, der aus meinen Angaben über das Leitungsvermögen der Zinkvitriollösung[1]) für die concentrirteste Lösung folgt.

Dass selbst während eines Stromschlusses, der weit längere Zeit dauert, als zur Vornahme der Messungen erforderlich ist, eine Veränderung der electromotorischen Kraft nicht mehr eintritt, geht aus den folgenden Messungen hervor, welche gleichzeitig am Galvanometer ($i$) und am Electrometer ($a$) ausgeführt wurden. Mit einem jeden der eingeschalteten Widerstände blieb das Element 6 Minuten lang geschlossen. Am Anfange und am Ende dieser Zeit wurden Galvanometer und Electrometer abgelesen. Die Galvanometerablesung ist jedesmal das arithmetische Mittel aus einer rechts- und einer linksseitigen Ablesung, die gemacht wurden, um den Einfluss einer Verschiebung des Nullpunktes zu eliminiren.

1) Beetz, Pogg. Ann. **117**. p. 22. 1862.

| Kupferelement Nr. 36. | | | | Silberelement Nr. 41. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | $w$ | $i$ | $a$ | Zeit | $w$ | $i$ | $a$ |
| 5h 20′ | 100 000 | 720,0 | 522 | 5h 58′ | 100 000 | 973,5 | 704 |
| 5 26 | | 720,0 | 522 | 6 04 | | 973,5 | 704 |
| 5 28 | 70 000 | 893,5 | 458 | 6 07 | 70 000 | 1193,0 | 611 |
| 5 34 | | 895,0 | 458 | 6 13 | | 1194,0 | 611 |
| 5 35 | 40 000 | 1181,0 | 354 | 6 14 | 40 000 | 1541,0 | 461 |
| 5 41 | | 1181,5 | 354 | 6 20 | | 1542,0 | 461 |

Aus den galvanometrischen Ablesungen ergeben sich die Widerstände der Elemente (d. h. $R + g$):

Nr. 36 53429 53717 Q.-E. im Mittel 53537 Q.-E.
Nr. 41 63052 63026 Q.-E. im Mittel 63039 Q.-E.

Mit diesen Daten ist es nun leicht, diejenige electromotorische Kraft, welche ein Element während des Stromschlusses hatte ($e$), zu ermitteln, und zwar ausgedrückt in Theilen der Electrometerscala, welche vorher zur Messung der Potentialdifferenz $a$ gedient hat, denn es verhält sich:

$$e : a = R + g + w : g + w.$$

Berechnet man mit Hülfe dieser Proportion die Werthe von $e$ aus den oben gegebenen Werthen von $a$, $R + g$, und dem Multiplicatorwiderstande $g = 2427$ Q.-E., so erhält man für:

Nr. 36 $e =$ 782 781 781
Nr. 41 $e =$ 1121 1122 1120

während die Elemente vor Anstellung der Messungen am Electrometer die Ausschläge:

794 und 1147

unmittelbar nach Beendigung derselben die Ausschläge:

787 und 1145

gegeben hatten. Kann man also die electromotorische Kraft, welche ein Element während der Messung hat, nach absolutem Maasse bestimmen, so weiss man auch die electromotorische Kraft, welche das offene, ungeschwächte Element besitzt.

Die Aichung des Galvanometers behufs absoluter Strommessung geschah auf folgendem Wege: Der durch zwei grosse Daniellelemente erregte Strom durchlief ein Silber-

voltameter in der von mir angegebenen Gestalt [1]), dann einen Neusilberdraht von bekanntem Widerstande $r$. Von den Enden dieses Drahtes gingen die Zuleitungsdrähte des Galvanometers aus. Der Strom wurde eine Stunde lang unterhalten; während dieser Zeit wurden alle 5 Minuten die Galvanometerausschläge im einen und im anderen Sinne gemessen; aus den dreizehn so erhaltenen Mittelwerthen, welche voneinander sehr wenig abwichen, wurde das Hauptmittel $i$ genommen. Aus dem Gewichte des im Voltameter während der gleichen Zeit niedergeschlagenen Silbers wurde die Stromstärke $J$ im Hauptstrome mit Zugrundelegung der von F. und W. Kohlrausch [2]) gegebenen Werthe in Ampère ausgedrückt. Der durch das Galvanometer gehende Zweigstrom hat dann eine Stärke:

$$J_g = J \cdot \frac{r}{r + g + w},$$

wenn $w$ einen in die Galvanometerleitung eingeschalteten Widerstand bezeichnet. Ich gebe im Folgenden die Zahlen eines solchen Aichversuches:

$r = 940{,}6$ Ohm, $\quad g = 2289{,}8$ Ohm,

$w = 28218{,}6$ Ohm,

Silberniederschlag in 1 Stunde 0,0875 g.

$J = 0{,}02173$ Ampère.

$$\frac{r}{r + g + w} = 0{,}02991.$$

$J_g = 0{,}000\,649\,9$ Ampère.

Mittlerer Galvanometerausschlag 1366,4.

Es wurden nun wieder die beiden Elemente Nr. 36 und 41 wie früher galvanometrisch und electrometrisch gemessen; die beobachteten Werthe waren bei:

---

1) v. Beetz, Grundzüge der Electricitätslehre. Stuttgart 1878. p. 57. Ich habe für die Aichungen stets kleine Stromstärken angewandt, bei denen die Angaben des Silbervoltameters vollkommen zuverlässig sind. Bei 0,1 Ampère erhielt ich durch das Silbervoltameter und durch das Kupfervoltameter genau äquivalente Zahlen.

2) F. u. W. Kohlrausch, Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg. 1884.

Nr. 36.

| $w$ | $i$ | $a$ |
|---|---|---|
| 10000 | 750,0 | 310 |
| 30000 | 457,5 | 495 |
| 80000 | 288,5 | 600 |
| 0 | 1098,5 | 089 |

Nr. 41.

| $w$ | $i$ | $a$ |
|---|---|---|
| 10000 | 1298,0 | 513 |
| 30000 | 731,5 | 755 |
| 60000 | 442,5 | 879 |

Hieraus folgen die Widerstände $(R + g)$ von:

Nr. 36 21282 21260 21370 Q.-E. im Mittel 20110 Ohm,
Nr. 41 15825 15929 — Q.-E. im Mittel 14936 Ohm,

also diesmal (am 19. April) weit kleiner, als früher (am 12. Februar), weil die Vitriollösungen eine Strecke weit in den trockenen Gyps eingedrungen und ausserdem die Temperaturen sehr verschieden waren.

Aus den beobachteten Potentialdifferenzen berechnen sich die electromotorischen Kräfte von:

Nr. 36 783 784 782 784 im Mittel 783
Nr. 41 1068 1068 1068 — im Mittel 1068,

während andererseits beobachtet wurde die electromotorische Kraft der Elemente:

| | Nr. 36 | Nr. 41 |
|---|---|---|
| vor dem Schlusse | 791 | 1083 |
| nach der Oeffnung | 790 | 1082. |

In absolutem Maasse finden sich dann die electromotorischen Kräfte der geschlossenen Elemente, wenn man auch $i$ in Ampère ausdrückt, nämlich für die Ablenkung:

$$i = 0{,}000\,5226 \text{ Amp.} \qquad i = 0{,}000\,6175 \text{ Amp.}$$

und dann $i$ mit den zugehörigen Widerständen:

(20110 + 0) Ohm und (14936 + 9406) Ohm

multiplicirt. Hiernach entsprechen den Angaben des Electrometers die electromotorischen Kräfte:

| | Nr. 36 | Nr. 41 |
|---|---|---|
| bei geschlossenem Strom | 1,050 Volt | 1,503 Volt |
| bei offener Kette . . . | 1,060 | 1,524 |

Das Verhältniss der electromotorischen Kraft des Elementes Nr. 36 zu der eines mit Schwefelsäure gefüllten Normal-Daniellelementes fand ich auf electrometrischem

Wege = 1 : 1,111; die Kraft des Normal-Daniellelementes ist danach gleich:

1,177 Volt,

während dieselbe aus den oben erwähnten Angaben von Kittler, v. Ettingshausen und Lord Rayleigh = 1,175 Volt gefunden wurde. Durch eine zweite Aichung wurde die electromotorische Kraft des offenen Elementes Nr. 21 = 1,068 gefunden, dann das Verhältniss des Elementes Nr. 21 zum Normal-Daniellelement = 1 : 1,102, also wiederum die electromotorische Kraft des Normal-Daniell gleich:

1,177 Volt.

Eine dritte Aichung ergab die electromotorische Kraft des offenen Elementes Nr. 22 = 1,069: das Verhältniss derselben zu der des Normal-Daniell war = 1 : 1,100, also die electromotorische Kraft des letzteren gleich:

1,176 Volt.

Ich habe deshalb meinen electrometrischen Messungen ein Normal-Daniell von der electromotorischen Kraft 1,177 Volt (bei 18°) zu Grunde gelegt.

Hr. Prof. Forster in Bern regte bei mir eine die Trockenelemente betreffende Frage an: ob dieselben nicht für electrotherapeutische Zwecke verwendbar seien, indem man mit einer Trockensäule einen Condensator laden und durch schnell hintereinander folgende Ladungen und Entladungen ganz bestimmt definirte Electricitätsmengen dem Körper zuführen könnte. Gewiss wäre eine solche Anwendung von unschätzbarem Werthe, und ich unternahm hoffnungsvoll die fraglichen Versuche. Als ich einen Condensator von der Capacität 1 Mikrofarad (von der société anonyme de câbles zu Cortaillod) mit der ganzen 144paarigen Säule geladen hatte und ihn dann durch meinen Körper entlud, erhielt ich eine kräftige Erschütterung. Als ich aber die Ladung und Entladung durch ein Paar Unterbrechungsräder, wie sie Buff[1]) zu seinen Inductionsversuchen angewandt hat, und welche ungefähr 16 Schliessungen in der

1) Buff, Pogg. Ann. **127**, p. 57. 1866.

Secunde lieferten, vollzog, war wenig von den Erschütterungen wahrzunehmen. Ich vermuthete sogleich, dass die Ladung, welche die Säule lieferte, zu langsam vor sich gehe, war aber doch, als ich messende Versuche anstellte, von der Langsamkeit dieser Ladungen überrascht. Ich lud mittelst meines Electrometerschlüssels[1]) einen Condensator von bestimmter Capacität durch eine gegebene Anzahl von Elementen eine gemessene Zeit lang und entlud ihn dann durch Umlegen des Schlüssels durch das Galvanometer. Ich theile in den folgenden Tabellen die am Galvanometer abgelesenen Ausschläge $\alpha$ mit, während die Ladungszeit in Secunden mit $t$, die Capacität in Mikrofarad mit $\varkappa$ bezeichnet ist:

24 Elemente.

| $\varkappa = 0{,}1$ | | $\varkappa = 0{,}5$ | | $\varkappa = 1$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ |
| 0,3 | 31 | 0,3 | 112 | 0,3 | 135 |
| 0,5 | 32 | 0,5 | 132 | 0,5 | 160 |
| 1 | 34 | 1 | 151 | 1 | 210 |
| 2 | 34 | 2 | 168 | 2 | 310 |
| 6 | 34 | 3 | 169 | 3 | 320 |
| — | — | 6 | 169 | 4 | 325 |
| — | — | — | — | 5 | 328 |
| — | — | — | — | 6 | 330 |
| — | — | — | — | 10 | 330 |

72 Elemente.

| $\varkappa = 0{,}1$ | | $\varkappa = 0{,}5$ | | $\varkappa = 1$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ |
| 0,3 | 70 | 0,3 | 110 | 0,3 | 160 |
| 0,5 | 82 | 0,5 | 220 | 0,5 | 300 |
| 1 | 96 | 1 | 315 | 1 | 410 |
| 2 | 100 | 2 | 390 | 2 | 600 |
| 3 | 102 | 4 | 460 | 3 | 690 |
| 6 | 102 | 6 | 480 | 4 | 750 |
| — | — | 10 | 495 | 6 | 830 |
| — | — | 15 | 500 | 10 | 890 |
| — | — | 20 | 502 | 15 | 950 |
| — | — | — | — | 20 | 962 |
| — | — | — | — | 25 | 980 |
| — | — | — | — | 30 | 990 |
| — | — | — | — | 40 | 990 |

144 Elemente.

| $\varkappa = 0{,}1$ | | $\varkappa = 0{,}5$ | | $\varkappa = 1$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ | $t$ | $\alpha$ |
| 0,5 | 165 | 0,5 | 300 | 0,5 | 320 |
| 1 | 180 | 1 | 460 | 1 | 570 |
| 2 | 195 | 2 | 660 | 2 | 890 |
| 3 | 200 | 3 | 740 | 3 | 1110 |
| 5 | 200 | 5 | 850 | 5 | 1300 |
| — | — | 10 | 940 | 10 | 1580 |
| — | — | 20 | 980 | 20 | 1800 |
| — | — | 30 | 1005 | 30 | 1890 |
| — | — | 50 | 1010 | 50 | 1950 |
| — | — | — | — | 100 | 1980 |
| — | — | — | — | 150 | 1990 |
| — | — | — | — | 200 | 2000 |
| — | — | — | — | 250 | 2000 |

1) v. Beetz, Wied. Ann. **10.** p. 310. 1880.

In der beigegebenen Curventafel, Fig. 1, ist ein Theil dieser Werthe graphisch dargestellt, indem die Zeiten als Abscissen, die Galvanometerausschläge als Ordinaten aufgetragen sind. Des besseren Vergleiches wegen sind für die auf die Ladung und Entladung des Condensators von der Capacität 0,1 Mikrofarad bezüglichen punktirten Curven die Ordinaten nach zehnfachem Maassstabe aufgetragen, während sich die ausgezogenen Curven auf den Condensator von der Capacität 1 Mikrofarad beziehen. Je kleiner die Elementenzahl, und je kleiner die Capacität, desto plötzlicher geschieht die Ladung, aber selbst bei der Capacität 0,1 Mikrofarad liefern 24 Elemente erst nach einer ganzen Secunde die volle Ladung; bei der Capacität 1 Mikrofarad wird dieselbe bei Anwendung von 144 Elementen erst nach 200 Secunden erreicht. Von einem Laden und Entladen, das sich in Zeitintervallen von $^1/_{16}$ Secunde vollziehen soll, kann demnach kein Vortheil erwartet werden, wenn so grosse Widerstände ins Spiel kommen, wie die meiner Trockenbatterie. So lieferten denn die Unterbrechungsräder bei Anwendung von 24 Elementen und des Condensators von 0,1 Mikrofarad am Galvanometer einen beständigen Ausschlag 125, während durch einmalige Ladung und Entladung im Maximum nur 34 erhalten worden waren, dagegen gaben die 144 Elemente mit Benutzung des Condensators von 1 Mikrofarad nur den Ausschlag 200, während der Maximalausschlag bei einmaliger Ladung und Entladung 2000 gewesen war. Eine Anwendung für electrotherapeutische Zwecke dürften demnach die Trockenelemente nicht erfahren.

## IV. *Ueber den electrischen Widerstand des Kupfers bei den höchsten Kältegraden;* *von Sigmund von Wroblewski.*

(Aus dem 92. Bde. der Wien. Ber., Sitzung vom 11. Juni 1885, mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

(Hierzu Taf. I Fig. 2.)

Noch im Jahre 1858 machte Clausius[1]) bei der Betrachtung der Versuche von Arndtsen[2]) über den Leitungswiderstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen die Bemerkung, dass die hier auftretenden Temperaturcoëfficienten dem Ausdehnungscoëfficienten permanenter Gase nahe liegen. Vernachlässigt man das beim Eisen vorkommende quadratische Glied, und nimmt man aus den sämmtlichen ersten Coëfficienten das Mittel, so erhält man für den Leitungswiderstand $w_\Theta$ bei der Temperatur $\Theta$, verglichen mit dem Leitungswiderstand $w_0$ beim Gefrierpunkte, die Formel:

$$w_\Theta = w_0 (1 + 0{,}00366 \,.\, \Theta),$$

woraus folgen würde, dass der Leitungswiderstand der einfachen Metalle im festen Zustande nahe proportional der absoluten Temperatur wäre. Wäre man also im Stande, die Versuchstemperatur bis zu dem absoluten Nullpunkt zu erniedrigen, so würde man den electrischen Widerstand der Metalle auf Null reduciren können. Mit anderen Worten müssten die Metalle bei $-273^0$ C. eine unendlich grosse Leitungsfähigkeit für Electricität besitzen.

Obgleich die nachherigen Bestimmungen von Matthiessen und v. Bose[3]) die Einfachheit dieses Zusammenmenhanges zwischen der absoluten Temperatur und dem electrischen Widerstande unwahrscheinlich machten, so schien mir die Bemerkung von Clausius interessant und wichtig genug, um einer experimentellen Prüfung unterworfen zu werden.

1) Clausius, Pogg. Ann. **104.** p. 650. 1858.
2) Arndtsen, Pogg. Ann. **104.** p. 1. 1858.
3) Matthiessen u. v. Bose, Pogg. Ann. **115.** p. 391. 1862.

Ich habe mich deshalb entschlossen, vorläufig den Widerstand des Kupfers bis zu dem Temperaturminimum zu untersuchen, welches mit Hülfe des flüssigen Stickstoffs erreicht werden kann.

Der benutzte Kupferdraht hatte 0,04 mm im Durchmesser und wurde mit einer doppelten Lage von weisser Seide umsponnen. Auf die Reinheit hin habe ich ihn nicht geprüft. Die Fabrik aber, bei welcher er bestellt war, garantirte 98procentige Leitungsfähigkeit.

Die Messungen geschahen nach der bekannten Wheatstone-Kirchhoff'schen Methode mit dem Gleitdraht. Zur Ermittelung der Widerstände diente ein Siemens'scher Widerstandskasten. Als Versuchstemperaturen wurden die folgenden gewählt:

1. Siedetemperatur des Wassers;
2. gewöhnliche Zimmertemperatur (etwa +21 bis +26° C.);
3. Schmelztemperatur des Eises;
4. Siedetemperatur des Aethylens unter dem atmosphärischen Druck (−103° C.);
5. kritische Temperatur des Stickstoffs (etwa −146° C.);
6. Siedetemperatur des Stickstoffs unter dem atmosphärischen Druck (−193° C.), und
7. eine nur unweit von der Erstarrungstemperatur des Stickstoffs (−203° C.) entfernte Temperatur (also −200 bis −202° C.).

Ich konnte keine Zwischentemperaturen nehmen, da das Galvanometer, mit welchem ich die Temperaturen messe, diesmal zur Wheatstone'schen Brücke verwendet wurde.

Zu den Versuchen im flüssigen Stickstoff diente mein Apparat, welchen ich ausführlich in der Abhandlung „über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel" beschrieben habe.[1]) Die Figur 2 gibt nur denjenigen Theil dieses Apparates wieder, welcher zum Verständniss der Methode nothwendig ist.

1) v. Wroblewski, Wien. Ber. 91, p. 667—711. 1885. Auch im Auszuge Wied. Ann. 25. p. 371. 1885.

Durch den Deckel *u* des Apparates wurden zwei vollständig isolirte Kupferdrähte von 0,9 mm Dicke in den Apparat hineingeführt und unten so lang gelassen, dass ihre Enden *aa* etwa 3 cm weit von dem Boden des in die Glasröhre *r* hineingelegten Reagensgläschen *r'* sich befanden.

Nachdem man sich von der vollständigen Isolation der beiden Drähte von dem Deckel *u* durch galvanometrische Messungen überzeugt hatte, wurde der flüssige Stickstoff auf electrische Leitungsfähigkeit untersucht. Zu diesem Zwecke wurde dieses Gas so verflüssigt, dass beide Kupferdrähte in die Flüssigkeit eintauchten. Der flüssige Stickstoff erwies sich als ein Isolator.[1])

Dann wurde das zu untersuchende Stück des Kupferdrahtes auf ein sehr dünnes Glasröhrchen von 7 mm Länge und 3,5 mm im Durchmesser zu einer Rolle *b* aufgewickelt, mit Seidenfaden zusammengebunden und mit beiden Enden an die Kupferdrähte *aa* angelöthet. Da die Messbrücke mehrere Meter weit von dem Verflüssigungsapparat entfernt war, so betrug der Widerstand sämmtlicher Zuleitungsdrähte bis zur Stelle, wo die Rolle angelöthet wurde — je nach der gewählten Dicke der Drähte — von 0,3 bis 0,274 S.-E. Der zu bestimmende Widerstand der Rolle wurde immer durch Vergleichung mit drei verschiedenen Widerständen ermittelt. Die Bestimmungen bei 0° geschahen auf die Weise, dass die Rolle in eiskaltem Aether sich befand. Zur Erzeugung der niedrigsten Temperatur wurde der Stickstoff soweit verdampft, dass seine Spannkraft nur 10 bis 6 cm Quecksilberdruck betrug.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

$\Theta$ die Temperatur;

$w$ den Widerstand der Rolle in Siemens'schen Einheiten;

$\alpha$ den nach der Formel:

$$\alpha = \frac{w_\Theta - w'_\Theta}{w_0 (\Theta - \Theta')}$$

berechneten Coëfficienten, wo $w_0$ den Widerstand bei 0° C. und $w_\Theta$ und $w_{\Theta'}$ Widerstände bei zwei nächstliegenden Temperaturen $\Theta$ und $\Theta'$ bedeuten.

1) Der flüssige Sauerstoff ist ebenfalls ein Isolator.

Rolle Nr. I.
Drahtlänge etwa 45 cm.

| $\Theta$ | $w$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| +100° C. | 5,174 | — |
| + 21,4 | 3,934 | 0,004 365 |
| ± 0 | 3,614 | 0,004 136 |
| −103 | 2,073 | 0,004 14 |
| −146 | 1,360 | 0,004 588 |
| −193 | 0,580 | 0,004 592 |
| −200 | 0,414 | 0,006 562 |

Rolle Nr. II.
Nicht viel verschiedene Drahtlänge.

| $\Theta$ | $w$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| +100° C. | 5,26 | — |
| ± 0 | 3,687 | 0,004 266 |
| −103 | 2,131 | 0,004 097 |
| −146 | 1,427 | 0,004 441 |
| −193 | 0,6055 | 0,004 741 |

Rolle Nr. III.

Ein über 2 m langer Draht. Die Rolle ist an zwei 2 mm dicke Kupferdrähte angelöthet.

| $\Theta$ | $w$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| + 23,75° C. | 19,251 | — |
| ± 0 | 17,559 | 0,004 057 |
| −103 | 9,848 | 0,004 263 |
| −146 | 6,749 | 0,004 104 |
| −193 | 2,731 | 0,004 869 |
| −201 | 1,651 | 0,007 688 |

Dieselbe Rolle angelöthet an Kupferdrähte von 0,9 mm Dicke.

| $\Theta$ | $w$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| + 25° C. | 19,262 | — |
| ± 0 | 17,489 | 0,004 056 |
| −103 | 9,769 | 0,004 286 |
| −146 | 6,738 | 0,004 030 |
| −193 | 2,754 | 0,004 847 |
| −201 | 1,655 | 0,007 855 |

Diese Zahlen stellen die Mittelwerthe von mehreren Beobachtungsreihen dar. Eine dauernde Aenderung des Widerstandes in der Rolle durch Abkühlung auf −200° C. konnte ich nicht bemerken.

Vergleicht man diese Zahlen, so sieht man, dass der electrische Widerstand des Kupfers viel schneller als die absolute Temperatur sinkt und bei der Temperatur, die unweit von denjenigen Temperaturen liegt, welche man durch Verdampfen des flüssigen Stickstoffs erreicht, sich der Null

nähert. Trägt man die Resultate graphisch auf, so sieht man, dass dieses Ereigniss noch lange vor dem Erreichen des absoluten Nullpunktes eintreten muss.

Ich bin weit davon entfernt, zu behaupten, den ganzen Kälteeffect, den man aus den verflüssigten Gasen ziehen kann, bereits realisirt zu haben, und ich halte deshalb nicht für unwahrscheinlich, dass wir — besonders wenn es einmal gelingen sollte, den Wasserstoff im Zustande einer statischen Flüssigkeit in grösseren Quantitäten zu haben[1]) — im Stande sein werden, im Kupfer einen Leiter von unendlich kleinem electrischen Widerstande zu bekommen.

Ein solcher Leiter hätte ganz merkwürdige Eigenschaften. Die Electricität würde sich in ihm ohne Wärmeentwickelung fortbewegen, und der Nutzeffect bei der electrischen Kraftübertragung in einem solchen Leiter würde sich der Eins nähern. Obgleich hiervon vorerst keine praktischen Resultate erzielt werden könnten, so ist es nichtsdestoweniger wichtig, zu constatiren, dass die obigen Andeutungen nicht dem Gebiete der Phantasie angehören und mit den Mitteln, welche uns die Verflüssigung der Gase in die Hand gelegt hat, realisirbar sind.[2])

Phys. Inst. d. Univ. Krakau.

---

## V. *Ueber die electrische Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols; von Emanuel Pfeiffer.*

(Aus den Sitzungsber. der k. bair. Acad. vom 5. Mai 1885 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Im Anschluss an eine vor kurzem in diesen Annalen erschienene Arbeit über die electrische Leitungsfähigkeit von Mischungen aus Alkohol und Wasser[3]) wurde ich auf eine

1) Ueber den gegenwärtigen Zustand der Verflüssigungsfrage des Wasserstoffs siehe meine Notiz in Compt. rend. **100.** p. 981—982. 1885.

2) Aus Compt. rend. vom 11. Mai d. J. (**100.** p. 1188—1191) ersehe ich, dass Cailletet und Bouty neulich den electrischen Widerstand des Kupfers bei niedrigen Temperaturen gemessen haben. Sie waren aber nicht im Stande, eine niedrigere Temperatur als $-123°$ C. herzustellen.

3) Pfeiffer, Wied. Ann. **25.** p. 232. 1885.

genauere Untersuchung der Frage nach dem diesbezüglichen Verhalten von möglichst reinem, absoluten Alkohol selbst geführt. Die Flüssigkeiten wurden in demselben Widerstandsgefäss untersucht, welches ich in der eben citirten Arbeit[1]) ausführlich beschrieben habe, und das eine Widerstandscapacität:

$$K = 0{,}000\,000\,330\,3$$

besitzt.

Die Ermittelung der Widerstände geschah, wie in meiner noch früheren Arbeit über die electrische Leitungsfähigkeit des kohlensauren Wassers[2]) genauer ausgeführt ist, nach der Kohlrausch'schen Methode mittelst Sinusinductor und Electrodynamometer.

Was Literaturangaben über obiges Thema anlangt, so sind dieselben ziemlich spärlich. Neben einer Anzahl von unbestimmten, allgemeinen und theilweise unrichtigen Angaben sind nur die Bemerkungen von F. Kohlrausch über diesen Gegenstand von Bedeutung. Derselbe findet[3]) die electrische Leitungsfähigkeit von käuflichem, sogenanntem absoluten Alkohol schwankend zwischen 1,8 und 2,0. (Auch hier sind die für die Leitungsfähigkeiten angegebenen Zahlen mit $10^{-10}$ zu multipliciren, um sie auf die Leitungsfähigkeit des Hg = 1 zu reduciren.) Wurde derselbe in der bekannten Weise über gebranntem Kalk destillirt, um den Rest von Wasser zu entfernen, so erhielt er Werthe der Leitungsfähigkeit, die zwischen 0,3 und 0,5 schwankten.

Auch bei meinen Versuchen ging ich von käuflichem absoluten Alkohol aus, der nach einer specifischen Gewichtsbestimmung noch 0,72 Proc. Wasser enthielt und bei Zimmertemperatur die Leitungsfähigkeit 2,4 besass. Um reinen absoluten Alkohol zu gewinnen, wurde eine Portion von ca. 3 l mit gebranntem Kalk einige Tage in einem Glaskolben stehen gelassen, dann mit Rückflusskühler einige Stunden in diesem gekocht, und dann eine langsame und regelmässige Destillation mit Glaskühler und Glasvorlage unter sorgfältigem Abschluss der atmosphärischen Feuchtigkeit eingeleitet.

1) l. c. p. 233.
2) Pfeiffer, Wied. Ann. **23**. p. 625. 1884.
3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 12. 1876.

Um die Lösungen aus der grossen Flasche, in der sie aufbewahrt wurden, in das Widerstandsgefäss zu leiten, ohne dieselben mit der atmosphärischen Luft in Verbindung zu bringen, wurden sie durch Glasröhren, die mittelst Korkstöpseln luftdicht in die Gefässe eingesetzt werden konnten, aus einem Gefässe ins andere mit Hülfe einer Art Wasserluftpumpe hinübergesaugt.

Indem ich nach diesen einleitenden Bemerkungen zur Angabe der erzielten Resultate schreite, will ich zunächst erwähnen, dass bei den ersten Destillationen der Werth der Leitungsfähigkeit des erhaltenen Destillates in der That innerhalb der von Kohlrausch gegebenen Grenzen schwankte. Nun wurden aber die auf diese Weise erhaltenen Producte immer wieder von neuem nach demselben Verfahren destillirt, und es zeigte sich dabei bald, dass die Leitungsfähigkeiten tiefer und tiefer sanken.

In den weiter unten folgenden Tabellen sind für einige der reinsten von mir erhaltenen Lösungen die Zahlenwerthe angegeben.

Es stellte sich bald heraus, dass der reine Alkohol mit reinem Wasser die Eigenschaft theilt, dass durch ganz geringfügige Verunreinigungen die Leitungsfähigkeit stark beeinflusst wird. Durch blosses Stehenlassen in dem völlig reinen und seit mehr als $^1/_2$ Jahr nur ganz reines Wasser und eben solchen Alkohol enthaltenden Gefäss ändert sich die Leitungsfähigkeit des ganz reinen Alkohols nahe zusehends. Da ich auch Temperaturcoëfficienten der Lösungen bestimmte, so musste ich wegen der geraumen Zeit, die verstreicht, bis das Gefäss eine gewünschte Temperatur angenommen hat, obiger Zunahme des Leitungsvermögens Rechnung tragen, und deshalb sind auch diese Zunahmen mit der Zeit in den folgenden Tabellen mit angeführt.

Was nun die nachfolgenden Tabellen anlangt, so ist in ihnen eine kleine Zahl der von mir gemachten Versuchsreihen zusammengestellt.

Die erste Columne $\lambda$ enthält die Leitungsfähigkeiten der Lösungen, die zweite und dritte die Temperatur derselben im Moment der Widerstandsbestimmung. In Betreff der

Temperaturbestimmung ist zu bemerken, dass das Widerstandsgefäss in einem mit Wasser gefüllten Glas stand, das selbst wieder in ein grosses Wasserbad eingesetzt wurde, um die Temperatur recht sicher zu ermitteln, und um die Temperaturänderungen meines Gefässes recht allmählich zu vollziehen.

Es wurden nur zwei verschiedene Temperaturen in Anwendung gebracht, nämlich die jeweilige Zimmertemperatur $t$ und eine höhere $t_1$ von ca. 30°, welche mittelst eines von den Schwankungen des Barometerstandes unabhängigen Thermostaten erzielt wurde und während beliebig langer Zeit im Maximum um 0,2° schwankte.

Die vierte und fünfte Columne enthalten die Zeit der Bestimmung nach Tag und Stunde.

Um den Temperaturcoëfficienten einer Lösung zu erhalten, genügt nicht die directe Vergleichung zweier aufeinander folgender Bestimmungen bei den Temperaturen $t$ und $t_1$, da die Veränderung der Leitungsfähigkeit eine Resultirende aus zwei Ursachen ist, nämlich aus dem Einfluss der Temperatur und dem des blossen Stehenbleibens während einer bestimmten Zeit. Um den ersteren, der bestimmt werden soll, von letzterem loszuschälen, verfuhr ich folgendermassen. Bei der Temperatur $t$ wurden zwei, um eine gemessene Zeit voneinander abstehende Messungen gemacht, und aus der Differenz der Leitungsfähigkeiten die Zunahme derselben pro Stunde für die Temperatur $t$ berechnet. Diese Zahlen sind in der Columne $\Delta_h(t)$ enthalten. Sodann wurde das Widerstandsgefäss in das Bad mit der hohen Temperatur $t_1$ eingesetzt und, nachdem diese Temperatur vom Gefäss angenommen war, auch bei $t_1$ zwei analoge Bestimmungen gemacht, die die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde bei der Temperatur $t_1$ ergaben; diese sind unter der Bezeichnung $\Delta_h(t_1)$ eingetragen. Das arithmetische Mittel aus zwei solchen aufeinander folgenden Werthen ergab mit der nöthigen Annäherung die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde beim Uebergang der Temperatur von $t$ auf $t_1$, und mit Hülfe dieser letzten Zahl konnte dem Theil der Aenderung der Leitungsfähigkeit bei der Temperaturzunahme, der von dem Einfluss

der Zeit herrührte, in leicht ersichtlicher Weise Rechnung getragen werden.

In der Columne $\Delta_t$ sind die Zunahmen der Leitungsfähigkeit pro Grad zusammengestellt, wie sie sich nach Anwendung der eben erwähnten Correction ergaben.

Die zwei nächsten Verticalreihen enthalten Temperaturcoëfficienten. In der ersteren sind unter $\Delta_t/\lambda_{18}$ die Zunahmen pro Grad im Verhältnisse zur Leitungsfähigkeit bei 18° zu verstehen.

Um auch einen Vergleich mit den bei den Metallen auftretenden Grössen des Temperatureinflusses zu ermöglichen, bei denen die Temperaturcoëfficienten meist auf die Leitungsfähigkeit $\lambda_0$ bei 0° bezogen werden, sind diese Werthe für meine Lösungen unter $\Delta_t/\lambda_0$ zusammengestellt.

Zunächst gehe ich zur Angabe einiger von mir erlangter Zahlen über und will hierbei nur die nöthigsten Bemerkungen machen, indem ich mir die Discussion der Resultate auf später verspare. Jede Tabelle enthält immer die Untersuchung je einer Füllung des Widerstandsgefässes.

In Tab. I sind die Zahlen für einen Alkohol enthalten, der gleich nach Beendigung der Destillation aus der grossen Flasche, in der er aufbewahrt wurde, ins Widerstandsgefäss eingefüllt wurde.

Wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, trat zwischen dem 4. und 28. Tage der Beobachtung eine lange Pause ein, während deren das Widerstandsgefäss fest verschlossen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

Aber auch die grosse Flasche, aus der obige Probe gleich nach Beendigung der Destillation entnommen war, wurde während derselben Zeit unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt. Nach obiger Versuchsreihe wurde die Lösung ausgegossen und frischer Alkohol aus der nahe fünf Wochen lang gestandenen grossen Flasche (und zwar von derselben Destillation wie der erste) eingefüllt. Die Resultate dieser zweiten Beobachtungsreihe sind in Tab. II zusammengestellt.



V26 1885 XUM

## Tabelle I.

### (1. Destillat, 1. Portion).

| $\lambda$ | $t$ | $t_1$ | Zeit Tag | Zeit Stunde | $\Delta_h(t)$ | $\Delta_h(t_1)$ | $10^5 \cdot \Delta_t$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | h ' | | | | | |
| 0,1925 | 15,5 | — | 1. | 9 43 | 0,0031 | | | | |
| 0,1958 | 15,9 | — | 1. | 10 47 | | | −197 | −1028 | −867 |
| 0,1745 | — | 28,5 | 1. | 12 0 | | 0,0028 | | | |
| 0,1844 | — | 28,7 | 1. | 3 32 | | | −199 | −0958 | −817 |
| 0,2124 | 15,7 | — | 1. | 5 2 | 0,0000 | | | | |
| 0,2124 | 15,8 | — | 1. | 6 15 | | | −174 | −0834 | −725 |
| 0,1914 | — | 28,4 | 1. | 6 55 | | 0,0026 | | | |
| 0,2259 | — | 28,3 | 2. | 8 14 | | | −085 | −0357 | −335 |
| 0,2436 | 12,0 | — | 2. | 9 58 | | | | | |
| 0,2413 | 16,1 | — | 2. | 10 46 | 0,0006 | | | | |
| 0,2420 | 16,3 | — | 2. | 12 4 | | | −085 | −0349 | −332 |
| 0,2346 | — | 28,7 | 2. | 2 44 | | 0,0018 | | | |
| 0,2369 | — | 28,7 | 2. | 4 1 | | | −067 | −0271 | −260 |
| 0,2472 | 15,8 | — | 2. | 5 16 | 0,0009 | | | | |
| 0,2476 | 15,7 | — | 2. | 5 43 | | | −059 | −0238 | −230 |
| 0,2416 | — | 29,0 | 2. | 6 48 | | 0,0026 | | | |
| 0,2760 | — | 29,0 | 3. | 7 49 | | | +037 | +0137 | — |
| 0,2732 | 16,1 | — | 3. | 9 0 | 0,0008 | | | | |
| 0,2745 | 16,5 | — | 3. | 10 35 | | | +054 | +0195 | — |
| 0,2830 | — | 29,0 | 3. | 11 58 | | 0,0016 | | | |
| 0,2867 | — | 29,0 | 3. | 2 17 | | | +061 | +0216 | — |
| 0,2804 | 16,2 | — | 3. | 3 50 | 0,0005 | | | | |
| 0,2813 | 16,1 | — | 3. | 5 31 | | | +078 | +0277 | — |
| 0,2933 | — | 29,5 | 3. | 6 37 | | 0,0024 | | | |
| 0,3238 | — | 29,5 | 4. | 7 30 | | | +166 | +0536 | — |
| 0,3041 | 16,0 | — | 4. | 9 0 | 0,0010 | | | | |
| 0,3056 | 15,9 | — | 4. | 10 32 | | | | | |
| 0,4191 | 14,3 | — | 28. | 4 41 | 0,0005 | | | | |
| 0,4196 | 14,4 | — | 28. | 5 33 | | | +606 | +1380 | — |
| 0,5171 | — | 30,3 | 28. | 6 48 | | 0,0014 | | | |
| 0,5406 | — | 31,3 | 29. | 7 37 | | | +655 | +1430 | — |
| 0,4439 | 16,1 | — | 29. | 9 20 | 0,0008 | | | | |
| 0,4455 | 16,2 | — | 29. | 11 24 | | | +646 | +1410 | — |
| 0,5355 | — | 30,0 | 29. | 12 15 | | 0,0010 | | | |
| 0,5385 | — | 30,2 | 29. | 3 16 | | | +646 | +1400 | — |
| 0,4421 | 15,1 | — | 29. | 4 44 | 0,0005 | | | | |
| 0,4493 | 15,4 | — | 30. | 7 43 | | | +663 | +1410 | — |
| 0,5481 | — | 30,2 | 30. | 9 6 | | 0,0005 | | | |
| 0,5511 | — | 30,2 | 30. | 2 38 | | | +651 | +1380 | — |
| 0,4546 | 15,3 | — | 30. | 4 16 | 0,0004 | | | | |
| 0,4648 | 15,9 | — | 31. | 8 32 | | | | | |

## Tabelle II.

(1. Destillat, 2. Portion).

| $\lambda$ | $t$ | $t_1$ | Zeit Tag | Zeit Stunde | $\Delta_h(t)$ | $\Delta_h(t_1)$ | $10^5 \cdot \Delta_t$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$ | $\frac{\Delta_t}{\lambda_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | h ' | | | | | |
| 0,1550 | 16,1 | — | 1. | 3 30 | 0,0018 | | | | |
| 0,1586 | 16,6 | — | 1. | 5 26 | | | | | |
| 0,1669 | — | 30,7 | 1. | 6 35 | | | +041 | +0258 | — |
| 0,2052 | — | 30,7 | 2. | 8 — | | 0,0027 | | | |
| 0,1941 | 17,2 | — | 2. | 9 49 | | | +102 | +0523 | — |
| 0,1945 | 17,4 | — | 2. | 11 11 | 0,0003 | | | | |
| 0,2125 | — | 30,8 | 2. | 12 22 | | | +125 | +0640 | — |
| 0,2172 | — | 30,7 | 2. | 2 52 | | 0,0019 | | | |
| 0,2013 | 17,0 | — | 2. | 4 17 | | | +129 | +0637 | — |
| 0,2026 | 17,1 | — | 2. | 6 28 | 0,0006 | | | | |
| 0,2247 | — | 30,7 | 2. | 7 21 | | | +154 | +0755 | — |
| 0,2502 | — | 30,9 | 3. | 8 26 | | 0,0019 | | | |
| 0,2267 | 17,0 | — | 3. | 11 36 | | | +192 | +0849 | — |
| 0,2272 | 17,2 | — | 3. | 2 25 | 0,0000 | | | | |
| 0,2624 | — | 30,9 | 3. | 5 38 | | | +234 | +1022 | — |
| 0,2913 | — | 30,9 | 4. | 8 45 | | 0,0019 | | | |
| 0,2574 | 17,0 | — | 4. | 11 47 | | | +268 | +1030 | — |
| 0,2591 | 17,0 | — | 4. | 2 32 | 0,0006 | | | | |

Nach diesen Resultaten begann ich von neuem mit Destillationen. In den folgenden drei Tabellen sind aus den Versuchsreihen, die ich für verschiedene Destillate erhielt, nur die Zahlen für ein einziges Destillat zusammengestellt, welches die tiefsten Werthe für die Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols ergeben hat.

## Tabelle III.

(2. Destillat, 1. Portion).

| $\lambda$ | $t$ | $t_1$ | Zeit Tag | Zeit Stunde | $\Delta_h(t)$ | $\Delta_h(t_1)$ | $10^6 \cdot \Delta_t$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | h ' | | | | | |
| 0,1409 | 18,3 | — | 1. | 1 56 | | | | | |
| 0,1319 | — | 33,2 | 1. | 2 47 | | 0,0040 | | | |
| 0,1367 | — | 33,3 | 1. | 4 — | | | −873 | −569 | −517 |
| 0,1530 | 18,3 | — | 1. | 5 34 | 0,0000 | | | | |
| 0,1530 | 18,3 | — | 1. | 6 — | | | −391 | −255 | −244 |
| 0,1491 | — | 33,4 | 1. | 7 25 | | 0,0028 | | | |
| 0,1844 | — | 33,4 | 2. | 7 50 | | | ±000 | ±000 | ±000 |
| 0,1860 | 17,7 | — | 2. | 8 51 | 0,0007 | | | | |
| 0,1864 | 17,7 | — | 2. | 9 25 | | | | | |

## Tabelle IV.

(2. Destillat, 2. Portion).

| $\lambda$ | $t$ | $t_1$ | Zeit Tag | Zeit Stunde | $\Delta_h(t)$ | $\Delta_h(t_1)$ | $10^5 \cdot \Delta_t$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | h ' | | | | | |
| 0,1528 | 17,7 | — | 2. | 10 — | 0,0042 | | | | |
| 0,1553 | 17,7 | — | 2. | 10 37 | | | | | |
| 0,1434 | — | 33,3 | 2. | 11 25 | | 0,0040 | −974 | −628 | −565 |
| 5,1459 | — | 33,4 | 2. | 12 3 | | | | | |
| 0,1645 | 17,8 | — | 2. | 2 5 | | | −846 | −514 | −471 |
| 0,1651 | 17,8 | — | 2. | 2 31 | 0,0014 | | | | |

## Tabelle V.

(2. Destillat, 3. Portion).

| $\lambda$ | $t$ | $t_1$ | Zeit Tag | Zeit Stunde | $\Delta_h(t)$ | $\Delta_h(t_1)$ | $10^5 \cdot \Delta_t$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_{18}}$ | $10^5 \cdot \frac{\Delta_t}{\lambda_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | h ' | | | | | |
| 0,1261 | 17,9 | — | 2. | 2 50 | | | | | |
| 0,1276 | 17,9 | — | 2. | 3 30 | 0,0022 | | | | |
| 0,1141 | — | 33,7 | 2. | 4 45 | | | −1050 | −824 | −717 |
| 0,1203 | — | 33,9 | 2. | 6 59 | | 0,0028 | | | |
| 0,1374 | 17,3 | — | 2. | 8 9 | | | −0916 | −670 | −598 |
| 0,1406 | 17,8 | — | 3. | 7 25 | 0,0003 | | | | |
| 0,1319 | — | 33,9 | 3. | 8 35 | | | −0646 | −459 | −425 |
| 0,1348 | — | 33,9 | 3. | 9 48 | | 0,0024 | | | |
| 0,1426 | 17,6 | — | 3. | 12 4 | | | −0270 | −189 | −183 |
| 0,1440 | 18,0 | — | 3. | 2 8 | 0,0007 | | | | |
| 0,1435 | — | 34,1 | 3. | 2 49 | | | −0081 | −056 | −055 |
| 0,1468 | — | 34,3 | 3. | 4 47 | | 0,0016 | | | |
| 0,1613 | — | 34,2 | 4. | 9 47 | | | | | |
| 0,1637 | — | 34,2 | 4. | 10 14 | | 0,0017 | | | |
| 0,1665 | 18,4 | — | 4. | 3 28 | | | +0089 | +053 | — |
| 0,1672 | 18,5 | — | 4. | 5 44 | 0,0003 | | | | |
| 0,1730 | — | 34,3 | 4. | 7 — | | | +0253 | +151 | — |
| 0,2043 | — | 34,2 | 5. | 7 10 | | 0,0025 | | | |
| 0,1938 | 18,4 | — | 5. | 8 42 | | | +0810 | +419 | — |
| 0,1950 | 18,6 | — | 5. | 10 47 | 0,0006 | | | | |

Beim Betrachten dieser Resultate fällt zunächst die Thatsache ins Auge, dass der reine absolute Alkohol gegen kleine Verunreinigungen in seiner electrischen Leitungsfähigkeit eine ähnliche Empfindlichkeit besitzt, wie das reine Wasser. Jede Tabelle enthält eine Versuchsreihe mit einer einzigen Füllung, die während der ganzen Dauer der Untersuchung mit einem sehr

gut schliessenden Glasstöpsel gesperrt war. Das aus den Tabellen ersichtliche Anwachsen der Leitungsfähigkeit kann im wesentlichen nur durch Auflösen der Glassubstanz von den Wänden des Widerstandsgefässes erfolgt sein, vielleicht auch durch Abgabe von Verunreinigungen von Seite der Platinelectroden. Wie sehr dieses Anwachsen von der Temperatur abhängt, ist aus den Rubriken $\Delta_h(t)$ und $\Delta_h(t_1)$ ersichtlich, die die Zunahme der Leitungsfähigkeit pro Stunde bei Zimmertemperatur und bei ca. 33° bezeichnen. Der erste Werth von $\Delta_h(t)$ in jeder Tabelle ist aussergewöhnlich gross, er erklärt sich durch die Mischung der eben eingegossenen reinen Lösung mit den an den Wänden adhärirenden Resten der vorherigen bereits verunreinigten. Abgesehen von dieser ersten Zahl sind die Zahlen $\Delta_h(t)$ bedeutend, meistens ungefähr dreimal kleiner, als die Zahlen $\Delta_h(t_1)$.

Auch die zweite Erfahrung, auf die ich hier hinweisen möchte, erläutere ich am besten an der Hand der Tabellen.

Tabelle I enthält die Zahlen für eine Lösung, die unmittelbar nach Vollendung einer Destillation ins Widerstandsgefäss eingefüllt worden war. Während der 31tägigen Beobachtungsdauer war die Leitungsfähigkeit von 0,1925 auf 0,4648 gestiegen. Die grosse Masse derselben Destillation war in der als Vorlage dienenden grossen Flasche aufbewahrt worden. Es wurde nun eine Probe dieses letzten Alkohols untersucht. In Anbetracht des Umstandes, dass die erste Probe im Widerstandsgefäss mit einer im Verhältniss zu ihrer Masse ungleich grösseren Glasfläche in Berührung gewesen und theilweise Temperaturen über 30° ausgesetzt gewesen war, erwartete ich bei der zweiten Probe eine bedeutend kleinere Steigerung der ursprünglichen Leitungsfähigkeit. Ein Blick auf Tabelle II, welche die Resultate wiedergibt, zeigt, dass die Leitungsfähigkeit während der fünfwöchentlichen Aufbewahrung im grossen Gefäss von 0,1925 auf 0,1550 gesunken war. Um den Grund dieser auffallenden Erscheinung nachzuweisen, habe ich die Tabellen III, IV und V angefügt, welche die Resultate mit den drei verschiedenen Proben eines einzigen Destillates waren. Die

erste Probe (Tabelle III) zeigt einen ähnlichen Verlauf der Erscheinungen, wie Tabelle I, sie wurde zwei Tage untersucht. Sodann wurden am zweiten Tage (seit der Bereitung des Destillates waren zwei Tage verflossen) rasch nacheinander zwei Füllungen untersucht. Bis zur ersteren von beiden war die grosse Aufbewahrungsflasche ruhig stehen geblieben; vor der letzten Füllung des Widerstandsgefässes wurde dieselbe längere Zeit aufs heftigste geschüttelt, um den Alkohol mit der mit ihm eingeschlossenen, vollkommen trockenen atmosphärischen Luft zu sättigen. Der Unterschied zwischen dem noch annähernd luftfreien Alkohol im ersten und dem mit Luft gesättigten im zweiten Fall zeigt sich in Tabelle IV und V. Während bei Zimmertemperatur im ersten Fall die Leitungsfähigkeit 0,1528 betrug, war sie im zweiten auf 0,1261 herabgesunken, und damit ist gezeigt, dass die Leitungsfähigkeit des reinen Alkohols durch Absorption von Luft beträchtlich abnimmt.

Hiermit erklärt sich auch die oben berührte eigenthümliche Erscheinung, dass nach fünfwöchentlicher Aufbewahrung in der grossen Flasche die Leitungsfähigkeit des Alkohols gesunken war. Denn die letztere stieg wegen Aufnahme von Verunreinigungen und fiel wegen allmählicher Absorption von Luft. Infolge grosser Reinheit der Glasflächen oder grosser Beständigkeit der Glassorte war aber die erstere Einwirkung gering und überwog die letztere.

Schon vor Jahren habe ich eine analoge Erscheinung beim Durchleiten eines Luftstromes durch reines Wasser gefunden, dessen Leitungsfähigkeit dadurch ebenfalls sank. Doch konnte ich damals wegen nicht ausreichender Hülfsmittel die Erscheinung nicht sicher constatiren. Es wäre also möglich, dass obiger Satz nicht auf den absoluten Alkohol allein stimmt, sondern allgemeinere Gültigkeit besitzt.

Ein bestimmter Werth für die Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols lässt sich, wie aus dem bereits Gesagten folgt, ebenso wie beim Wasser, nicht angeben. Da dieselbe mit zunehmender Reinheit tiefer und tiefer sinkt, so kann

man die kleinsten von mir gefundenen Werthe nur als obere Grenze des wahren Werthes betrachten. Dieselben sind für mit Luft gesättigten Alkohol:

$$\lambda = 0{,}126 \text{ bei } 17{,}9^0$$

und für nahezu luftfreien Alkohol:

$$\lambda = 0{,}141 \text{ bei } 18{,}3^0.$$

Die Werthe sind also doppelt so tief, als die für das reinste, von F. Kohlrausch[1]) untersuchte Wasser, welcher findet:

$$\lambda = 0{,}25 \text{ bei } 12^0.$$

Wie beim Wasser wird wohl auch beim Alkohol eine Destillation im luftverdünnten Raum, also bei tieferer Siedetemperatur, die Zahlen für die Leitungsfähigkeit noch tiefer herabdrücken. Ich gedenke diesen Versuch durchzuführen.

Schliesslich wende ich mich noch zur Interpretation der drei letzten Columnen. Die Columne $\Delta_t$ enthält die Zunahmen der Leitungsfähigkeiten pro Grad. Man sieht bei der ersten Portion, dass diese Zunahme zuerst negativ ist, dass also die Leitungsfähigkeit meines reinen Alkohols gerade wie bei den Metallen mit steigender Temperatur abnimmt und sich ziemlich rasch einem Punkt nähert, wo der Temperatureinfluss = 0 geworden ist. Diesen Punkt möchte ich den Indifferenzpunkt nennen. In Anbetracht dieser Analogie zwischen den Metallen und meinem Alkohol sei es mir gestattet, der Kürze wegen die Leitungsfähigkeit des letzteren in diesem Stadium als metallische zu bezeichnen. Nachdem der Indifferenzpunkt von der Lösung passirt ist, wird $\Delta_t$ positiv, wie bei den Electrolyten, ich will dann die Leitung als electrolytische bezeichnen. Das Anwachsen von $\Delta_t$ wird mit der Zeit immer langsamer und ändert sich in den letzten Beobachtungstagen nur mehr wenig.

Falls es nicht gelingt, in Zukunft zur Erklärung dieser Erscheinungen die Einwirkung irgend welcher secundärer Verhältnisse nachzuweisen, deren Existenz mir einstweilen unbekannt ist, dürfte vielleicht die folgende Anschauungsweise die ungezwungenste Erklärung darbieten.

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 24. p. 51. 1885.

V26 1885 XUM

Der ganz reine Alkohol besitzt eine metallische Leitungsfähigkeit, deren absoluter Betrag von den geringen Beimischungen abhängt, die theils Electrolyte sind, theils nicht. Beide Arten von Beimischungen können die Leitungsfähigkeit in verschiedener Weise beeinflussen. Für eine Beimischung der zweiten Art (Luft) ist eine Verminderung eingetreten. Beimischungen der ersten Art werden wohl immer ein Steigen verursachen.

Bei der Temperaturerhöhung hat nun die Flüssigkeit infolge der metallischen Leitung des Alkohols das Bestreben, mit der Leitungsfähigkeit zu sinken und infolge ihrer Eigenschaft als Lösung von Electrolyten, mit derselben in die Höhe zu gehen. Das jeweilige $\Delta_t$ ist dann die Resultirende aus beiden Einflüssen. Bei grosser Reinheit ist der Einfluss der kleinen Mengen von Electrolyten gering, es überwiegt die metallische Leitung, der Coëfficient $\Delta_t$ ist negativ. Beim Stehenlassen lösen sich electrolytische Theilchen der Glassubstanz, die electrolytische Leitung wird stärker, $\Delta_t$ wird $= 0$, wenn sich beide Wirkungen compensiren, und dann positiv, wie bei den gewöhnlichen Electrolyten.

Eine genauere Betrachtung der fünf angegebenen Lösungen zeigt, dass der Indifferenzpunkt nicht bei dem gleichen absoluten Betrag der Leitungsfähigkeit eintritt. Bei der ersten liegt er etwa beim Werth:

$$\lambda = 0{,}26; \quad (1.)$$

bei der zweiten ist er bei der Grösse:

$$\lambda = 0{,}15; \quad (2.)$$

bereits überschritten; bei der dritten liegt er bei:

$$\lambda = 0{,}19 \quad (3.)$$

bei der fünften befindet er sich ca. bei:

$$\lambda = 0{,}16. \quad (4.)$$

Die Werthe (2.) und (4.) entsprechen mit Luft gesättigten Flüssigkeiten, die Zahlen (1.) und (3.) nahe von Luft befreiten. Es kommt eben bei dem absoluten Betrag von $\lambda$ noch die Wirkung der nicht electrolytischen Beimengungen in Betracht, die wir z. B. bei Luft kennen gelernt haben.

Falls der reine Alkohol thatsächlich metallisch, d. h. ohne Zersetzung leiten soll, darf beim Durchgang eines con-

stanten Stromes sich keine Polarisation zeigen. Allein ich konnte auch bei meinen reinsten Lösungen noch immer einen Polarisationsstrom nachweisen. Doch liesse sich derselbe durch die Zerlegung der electrolytischen Verunreinigungen leicht erklären, wenn man bedenkt, wie geringe Quantitäten von Ionen nöthig sind, um schon merkliche Polarisation zu erhalten.

Es dürfte in Anbetracht dieser Thatsachen die Anschauung nahe liegen, den Alkohol als einen metallischen Leiter zu betrachten, sodass beim Durchgang der Electricität durch eine alkoholische Lösung der Strom sich nach Maassgabe des Verhältnisses der Leitungsfähigkeiten zwischen Lösungsmittel und gelösten Electrolyten theilt — eine Anschauung, die in den letzten Decennien mehr und mehr über Bord geworfen wurde und als verlassen gilt. Dass die Erscheinung bisher entgehen musste, lässt sich leicht aus dem verschwindenden Betrag dieser metallischen Leitungsfähigkeit gegenüber der gewöhnlicher Electrolyte erklären.

Ob dann diese Eigenschaft des Alkohols speciell mit seiner Natur und chemischen Zusammensetzung zusammenhängt, oder ob sich diese Erscheinung schliesslich als allgemeinere Eigenthümlichkeit einer Anzahl von Lösungsmitteln herausstellt, sind dann weitere Fragen.

Eine kurze Andeutung ist in einer der neuesten Arbeiten von F. Kohlrausch[1]), in der ein alter Versuch von Faraday erwähnt wird, in den Worten enthalten: „diese Thatsache scheint nun doch zu beweisen, dass in sehr grosser Verdünnung auch das Wasser selbst mitleitet.“ Das Fehlen des Wasserstoffs an der Kathode, das er allerdings nicht bestimmt constatirte, würde auch bei Wasser für die metallische Leitungsfähigkeit bei grosser Reinheit sprechen.

Die oben angedeutete Möglichkeit, dass sich die metallische Leitungsfähigkeit der Lösungsmittel als eine allgemeinere Eigenschaft derselben in Zukunft herausstellen könnte, erhält damit eine weitere Stütze.

---

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1885. 7. Febr. p. 81.

V26 1885 XUM

Um einen Vergleich des Temperaturcoëfficienten der Metalle mit dem des Alkohols zu ermöglichen, habe ich unter der Columne $\Delta_t/\lambda_0$ die Coëfficienten im gleichen Maasse, wie sie bei den Metallen angegeben werden, nämlich auf $\lambda_0$ reducirt, bis zum Indifferenzpunkt zusammengestellt.

$\Delta_t/\lambda_0$ bei den meisten Metallen schwankt um etwa 0,0037; der höchste Werth dieser Grösse beim Alkohol ist (Tab. I) 0,0087, also mehr als doppelt so gross. Wie aus dem Ansteigen der Zahlen mit steigender Reinheit ersichtlich ist, ist die angeführte Zahl erst als untere Grenze für den Temperaturcoëfficienten des Alkohols zu betrachten, sodass dieser Werth beträchtlich höher ist, als der für die Metalle.

Bemerkenswerth ist das Ansteigen des Temperaturcoëfficienten beim Uebergang von luftleerem Alkohol zu solchem, der mit Luft gesättigt ist.

---

## VI. *Ein empfindliches Galvanometer mit messbarem Reductionsfactor; von R. W. Willson.*

Im vorigen Jahre beschäftigte ich mich im physikalischen Institute zu Würzburg mit der absoluten Messung der electromotorischen Kräfte gewisser galvanischer Elemente.

Dazu bedurfte ich eines zum Messen der Ströme von geringer Intensität geeigneten Galvanometers, dessen Reductionsfactor sich aber mit grosser Genauigkeit bestimmen lassen musste.

Die zu letzterem bisher üblichen Methoden bestehen, soweit mir bekannt ist, in einem Vergleich mit einem Normalinstrument — Tangentenbussole oder Voltameter — und setzen die genaue Kenntniss des Verhältnisses zweier sehr ungleichen Widerstände voraus. Ueberdies werden bei Benutzung des Voltameters die Drähte während einer beträchtlichen Dauer vom Strome durchlaufen, was Veranlassung zu

Temperaturänderungen gibt, deren Wirkung nicht immer genau zu schätzen ist.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, habe ich ein Galvanometer erdacht und construirt, das genügende Empfindlichkeit besitzt, einen Strom von 0,0001 Ampère bis auf ein Tausendtel seines Werthes zu messen, und dessen Reductionsfactor zugleich mit einem solchen Grade von Genauigkeit bestimmt werden kann, dass er dem bei directer Messung mit einer einfachen Drahtwindung erreichten zu vergleichen ist.

Die Methode gründet sich auf folgende Principien.

Wenn ein Einheitstrom einen Drahtring durchläuft, wobei der Durchmesser des Drahtes gegen den Radius $R$ des Ringes verschwindend klein ist, so wirkt die auf einen in der Axe des Ringes in der Entfernung $A$ vom Centrum gelegenen Einheitspol ausgeübte Kraft $F$ in der Richtung der Axe, und ihre Grösse ist durch die Gleichung $F = 2\pi R/(R^2 + A^2)^{3/2}$ gegeben. Ist $A = 0$, so liegt der Pol im Mittelpunkte des Ringes. Ist die in diesem Falle ausgeübte Kraft $F_0 = 2\pi/R$, so erhalten wir durch Verbindung beider Ausdrücke und Einführung von $V$ für $F_0/F$:

$$R = A\,(V^{2/3} - 1)^{-1/2}.$$

Die Bestimmung von $R$ lässt sich also unmittelbar auf die Messung von $A$ und $V$ zurückführen.

Der Ring liege in der Ebene des magnetischen Meridians, der Einheitspol sei durch eine Magnetnadel ersetzt, deren Drehpunkt in der Axe liegt, und zwar in einer Entfernung $A$ von der Ebene des Ringes.

Wenn beide Pole der Nadel die Stärke $m$ haben, und ihre gegenseitige Entfernung $l$ gegen $R$ verschwindend klein ist, wenn ferner die Stromstärke $i$ ist, dann wird die Wirkung auf jeden Pol in der Richtung der Axe stattfinden und gleich $imF$ sein.

Liegt die Nadel horizontal, und ist sie um eine verticale Axe drehbar, so wird sie aus dem Meridian abgelenkt und in eine Gleichgewichtslage gebracht, wobei, wenn der Ablenkungswinkel $\varphi$ ist:

$$2imF\cos\varphi = 2mH\sin\varphi,$$

V26 1885 XUM

wo $H$ die horizontale Componente des Erdmagnetismus bedeutet, folglich ist $iF/H = \operatorname{tg}\varphi$.

Wenn die Nadel sich im Centrum des Ringes befindet und die Kraft $F_0$ eine Ablenkung $\varphi_0$ bewirkt, so haben wir wie vorher:

$$\frac{iF_0}{H} = \operatorname{tg}\varphi_0 \quad \text{und} \quad V = \frac{\varphi_0}{\varphi}.$$

Daher kann man $V$ durch die Ablenkungen bestimmen, die durch einen Strom hervorgerufen werden, welcher auf die zuerst im Centrum des Ringes befindliche, dann in die Entfernung $A$ längs der Axe gebrachte Nadel wirkt.

Um den bei $R$ durch Ungenauigkeit der Messung von $A$ und $V$ entstehenden Fehler zu berechnen, differenziren wir:

$$R = A(V^{2/3} - 1)^{-1/2},$$

$$dR = dA(V^{2/3} - 1)^{-1/2},$$

$$\frac{dR}{R} = \frac{dA}{A}.$$

Daraus ergibt sich, dass ein Fehler bei der Messung von $A$ einen proportionalen Fehler in der Bestimmung von $R$ zur Folge hat.

Weiter ist:

$$dR = -dV.A(V^{2/3} - 1)^{-1/2} V^{-1/3},$$

$$\frac{dR}{R} = -\frac{dV}{V} \cdot \frac{R^3 + A^3}{3A^3}.$$

Folglich ist der relative Fehler in $R$ der durch einen Fehler im Verhältnisse der gemessenen Ablenkungen entstehen kann, unbegrenzt, wenn $A = 0$ ist, und kann nie kleiner als $^1/_3$ des relativen Fehlers im $V$ sein; diese Grenze wird erreicht bei $A = \infty$.

Ist $A = R\sqrt{\frac{1}{4}}$, so ist $dR/R = dV/V$, und ein Fehler in $V$ hat einen proportionalen Fehler im $R$ zur Folge; das Verhältniss beider Ablenkungen ist in diesem Falle ca. 9 : 5, ein für dessen genaue Bestimmung günstiger Werth.

Wird $A$ noch grösser, so ist zwar der Fehler in $V$ von geringerem Einfluss auf den Werth von $R$, dadurch wird aber die Genauigkeit der Bestimmung von $V$ gleichzeitig vermindert; dazu kommt der praktische Nachtheil, dass eine Vergrösserung des Instrumentes erforderlich ist. Der Werth

von $A$ sollte deshalb für die zweite Beobachtung weder viel grösser, noch kleiner sein als $R\sqrt{\frac{1}{2}}$.

Hat ein nach diesem Princip construirtes Galvanometer eine hinreichende Anzahl Drahtwindungen, um es überhaupt empfindlich zu machen, so geht die Einfachheit der oben gegebenen Beziehungen zwischen $R$ und dem Verhältnisse der Ablenkungen verloren, weil in diesem Falle die Windungen einen Ring bilden, dessen Dicke gegen seinen Radius nicht unberücksichtigt bleiben kann, wenn nicht der Radius sehr gross und der Widerstand des Drahtes übermässig ist.

Durch Anwendung folgender Modificationen lässt sich die Methode indessen auf den Fall ausdehnen, in welchem die Windungen einen rechteckigen Querschnitt haben. Angenommen ist, die Drähte seien so regelmässig gewunden, dass der Strom als durchaus gleichmässig durch den Querschnitt vertheilt betrachtet werden kann; diese Annahme wird natürlich um so mehr der Wahrheit entsprechen, je dünner der Draht ist, und je dichter infolge dessen die Windungen sind.

Die Höhe des Querschnittes sei $h$, die Breite $b$ und $n$ die Anzahl der Windungen.

Wir können nun die electromagnetische Wirkung der Rolle mit der eines imaginären Ringes vergleichen, welcher die Mittelpunkte aller Querschnitte der Windungen verbindet und von einem $n$-fachen Strom durchlaufen wird.

Ist $R$ der Radius dieses imaginären Ringes, und ist $A$ die Entfernung der Nadel von seiner Ebene, dann wäre die entsprechende Ablenkung wie vorher eine solche, dass:

$$\varphi = \frac{inF}{H}.$$

Die durch die Rolle bewirkte Ablenkung erhält man, wenn man die durch den Ring herbeigeführte mit der Reihe $1 + \alpha + \beta \ldots$. multiplicirt, wobei $\alpha$, $\beta$ etc. Glieder sind, die steigende Potenzen von $h/R$ und $b/R$ enthalten.

Die Ablenkung einer Nadel von endlicher Länge $l$ bekommt man durch Multiplication der Ablenkung der unendlich kleinen Nadel mit der Reihe $1 + \gamma + \delta \ldots$., wobei $\gamma$, $\delta$ etc.

V26 1885 XUM

steigende Potenzen von $l/R$ enthalten. Die durch die Rolle bewirkte Ablenkung ist dann gegeben durch die Formel:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{inF}{H}(1+\alpha+\beta\ldots)(1+\gamma+\delta\ldots.)$$

oder, da in unserem Falle $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ und $\delta$ sehr kleine Werthe sind:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{inF}{H}(1+\alpha+\beta+\gamma+\delta\ldots.).$$

Die Werthe von $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ und $\delta$ kann man aus folgenden Gleichungen berechnen, wobei $\varrho^2$ für $R^2+A^2$ substituirt ist[1]):

$$\alpha = \frac{1}{24}\left(\frac{2}{R^2} - \frac{15A^2}{\varrho^4}\right)h^2 + \frac{1}{8}\left(\frac{4A^2-R^2}{\varrho^4}\right)b^2,$$

$$\beta = \frac{1}{7680R^2\varrho^8}\left\{\begin{array}{l}[35R^2A^2(5A^2-4R^2)+\varrho^4(8R^2-12A^2)]h^4\\ +[63R^2A^2(4A^2-R^2)+3R^2\varrho^2(5R^2-44A^2)]b^4\end{array}\right.$$

$$+\frac{1}{4608R^2\varrho^8}[35R^2A^2(5R^2-4A^2)+\varrho^4(8A^2-12R^2)]h^2b^2,$$

$$\gamma = \frac{3}{16}\cdot\frac{R^2-4A^2}{\varrho^4}l^2,$$

$$\delta = \frac{45}{256}\cdot\frac{8A^4-12A^2R^2+R^4}{\varrho^8}l^4.$$

Wenn der Factor $(1+\alpha+\beta+\gamma+\delta\ldots.)$ mit $k$ bezeichnet wird, so erhält man für die durch die Rolle bewirkte Ablenkung folgende Gleichungen: $\operatorname{tg}\varphi = (inF/H).k$, und, wenn 0 als Index zur Bezeichnung der Werthe dient, welche $A=0$ entsprechen, $\operatorname{tg}\varphi = (inF_0/H)k_0$, folglich:

$$\frac{k}{k_0}\cdot\frac{\operatorname{tg}\varphi_0}{\operatorname{tg}\varphi} = \frac{F_0}{F}.$$

Danach kann also der Werth von $F_0/F$ oder $V$ durch zwei durch die Rolle bewirkte Ablenkungen bestimmt werden; aus der Gleichung $R = A(V^{2/3}-1)^{-1/2}$ erhalten wir den Radius des vorgedachten Ringes, der die Mittelpunkte der Querschnitte der Windungen verbindet.

Wenn die Beobachtungen bei verschiedenen Stromstärken $i$, resp. $i_0$ gemacht worden sind, so erhalten wir:

$$V = \frac{ki}{k_0 i_0}\cdot\frac{\operatorname{tg}\varphi_0}{\operatorname{tg}\varphi}.$$

1) Vgl. Maxwell, Electr. u. Magn. 2. Aufl. 2. § 700.

$i/i_0$ kann natürlich durch ein in den Stromkreis geschaltetes Galvanometer bestimmt werden.

Ich habe schon Gründe angegeben, warum man $R\sqrt{\frac{1}{2}}$ als den Werth von $A$ wählen soll, wobei die zweite Beobachtung zu machen ist, wenn der Kreisstrom aus einem einfachen Ring besteht. In Beziehung auf die wegen des beträchtlichen Querschnittes der Rolle nöthigen Correctionen bieten sich noch andere Gründe.

Für einen einfachen Ring vom Radius $R$ ist der Reductionsfactor $C = 2\pi/HR$. Für eine Rolle vom mittleren Radius $R$ und von $n$ Drahtwindungen vom Querschnitte, dessen Seitenlängen $h$ und $b$ sind:

$$C = \frac{2n\pi}{H\frac{R}{k_0}},$$

wobei $k_0$ dieselbe Bedeutung wie oben hat. Oder da:

$$R = A(V^{2/3} - 1)^{-1/2} \quad \text{und} \quad V = \frac{k \operatorname{tg} q_0}{k_0 \operatorname{tg} q},$$

ist:
$$C = \frac{2n\pi k_0}{HA} \cdot \sqrt{\left(\frac{k \operatorname{tg} q_0}{k_0 \operatorname{tg} q}\right)^{2/3} - 1}$$

und:
$$\frac{dC}{C} = \frac{dk_0}{k_0} \cdot \frac{2}{3} \frac{V^{2/3} - 1}{V^{2/3} - 1};$$

und bei $A = R\sqrt{\frac{1}{2}}$ ist $dC/C = 0$, d.h. ein etwaiger Fehler in $k_0$ wird beim Bestimmen des Reductionsfactors vollständig eliminirt, wenn die zweite Beobachtung bei diesem Werthe von $A$ gemacht worden ist.[1])

Vortheilhaft ist auch die Einfachheit des Correctionsgliedes $\alpha$, welches bei $A = R\sqrt{\frac{1}{2}}$, $(b^2 - h^2)/18R^2$ ist.

Wenn $b = h$, also der Querschnitt der Windungen ein Quadrat ist, so ist $\alpha = 0$, und wenn Glieder mit vierter und höheren Potenzen vernachlässigt werden können, so können beim Bestimmen des Reductionsfactors alle von dem Querschnitte abhängigen Correctionen ganz unberücksichtigt bleiben.

Das Instrument besteht aus einer Rolle mit centraler

1) Bei diesem Werthe ist auch $dR/R = dk_0/k_0 = -dk/k$, also haben Fehler in $k$ und $k_0$ einen proportionalen Fehler in $R$ zur Folge.

Nadel und Spiegelablesung, wie bei der gewöhnlichen Form der Tangentenbussole, ist aber so eingerichtet, dass die Rolle in beiden Richtungen parallel zu ihrer Axe verschoben werden kann; es ist mit einer Scala versehen, vermittelst der diese Verschiebung genau gemessen werden kann.

Es ist offenbar besser, dass die Rolle beweglich ist, während der Spiegel seinen Platz für beide Beobachtungen behält, weil dann der Scalenabstand unverändert bleibt und nur insoweit bekannt zu sein braucht, um die richtigen Correctionen zu bestimmen, wodurch man die Scalenausschläge auf Bogen reducirt.

Die Stellung der Rolle, bei welcher sich die Nadel in deren Mittelpunkte befindet, ist bis auf einen geringen Bruchtheil von 1 mm leicht zu bestimmen, indem man das Mittel aus den Stellungen auf entgegengesetzten Seiten nimmt, bei denen der Strom in der Rolle gleiche Ablenkungen bewirkt. Ein grosser Grad der Genauigkeit ist indessen nicht erforderlich, da die Ablenkung ein Maximum ist, wenn sich die Rolle in ihrer Mittelstellung befindet und sich nur wenig bei beträchtlicher Verschiebung ändert, während der in $A$ durch falsche Annahme der Mittelstellung der Rolle verursachte Fehler eliminirt wird, wenn man das Mittel aus Beobachtungen auf entgegengesetzten Seiten mit nahezu derselben Ablenkung nimmt.

Die Dimensionen, welche dem Instrumente gegeben werden müssen, hängen von der Genauigkeit ab, mit welcher das Verhältniss der Ablenkungen bestimmt werden kann. Wenn wir annehmen, dass wir dieses mittelst Spiegel und Scala bis 1/10000 seines Werthes bestimmen können, so müsste, damit der Werth von $A$ mit einem entsprechenden Grade von Genauigkeit erlangt würde, die Entfernung zwischen den beiden äussersten Lagen der Rolle wenigstens 100 mm betragen, sodass für diese Beobachtung $A = 50$ mm wäre. Wenn die zweite Beobachtung bei $A = R\sqrt{\frac{1}{2}}$ gemacht wird, dann wird der Werth von $R$ $100\sqrt{\frac{1}{2}}$ mm sein, dieses ist also der geringste zulässige Werth von $R$.

Welche Dimensionen man dem Querschnitte der Windungen geben will, hängt von der Genauigkeit ab, mit

der die entsprechenden Werthe $\alpha$ und $\beta$ erhalten werden können.[1])

Haben die Windungen einen quadratischen Querschnitt, und ist $A = R\sqrt{\frac{1}{2}}$, so ist, wie oben gefunden, $\alpha = (b^2 - h^2)/18R^2$. Wenn aber die Höhe und Breite nicht völlig gleich sind, so sei $b - h = \varepsilon$; dann ist $\alpha = (b + h)\,\varepsilon\,/\,18R^2$ oder nahezu $\alpha = b\,\varepsilon/9R^2$. Differenziren wir, so ist $d\alpha = (b/9R^2)\,d\varepsilon$. Wenn Höhe und Breite der Windungen je bis auf 0,1 mm gemessen werden können, wird $d\varepsilon$ weniger als 0,2 mm sein, und ist $R = 100\sqrt{\frac{1}{2}}$, so wird $d\alpha$ 0,0001 bei $h = 22$ mm. Dadurch ist für diesen Werth von $R$ der grösste zulässige Querschnitt der Windungen bestimmt.[2])

Im Falle einer bei der Mittelstellung der Rolle ($A = 0$) gemachten Beobachtung entsteht allerdings ein grösserer Fehler in $\alpha$, aber, wie oben bemerkt, kann in dieser Stellung beim Bestimmen der Reductionsfactors von Correctionen ganz abgesehen werden.

Es scheint also, dass mit obigen Dimensionen die in $R$ durch unvermeidlich fehlerhaftes Messen der verschiedenen zum Berechnen des $R$ nöthigen Grössen entstehenden Fehler alle beinahe gleich sind und bei einigermassen sorgfältigem Messen je nur $^1/_{10000}$ betragen.

Auf eine solche Rolle bringt man mit Leichtigkeit 5000 Drahtwindungen, die mit einem Strome von einem Mikroampère bei einem Scalenabstand von 2,5 m einen Scalenausschlag von 10 mm geben.

Die Construction des von mir benutzten Apparates ist folgende: Der Magnet ist mit dem Spiegel, an dessen Rückseite er befestigt ist, centrirt, der Spiegel hängt mittelst eines Coconfadens an einem Torsionskopfe und ist von seiner Hülse eng umgeben, und zwar auf solche Weise, dass er seinen eigenen Luftdämpfer bildet. Die Hülse ist an einer Schiene befestigt, welche zugleich als Unterstützung und Führung der Scheibe dient, auf der die Drahtwindungen liegen. Ein an der Scheibe befestigter Nonius misst ihre Verschiebung

1) Siehe p. 49, Note.

2) Bei obigen Dimensionen für $A = R\sqrt{\frac{1}{2}}$ ist $\beta$ nur 0,000 002.

an einer Millimeterscala, die auf der Schiene liegt. Das Ganze ist um eine verticale Axe drehbar und steht auf Nivellirschrauben.

Die Rolle besteht aus zwei doppelt besponnenen Drähten von ca. 0,35 mm Durchmesser, welche dicht neben einander gewunden und bei jeder neuen Schicht umgelegt sind. Jeder Draht macht 310 Windungen.

Das Zählen geschah mittelst einer automatischen Vorrichtung auf der Drehbank.

Der doppelte Draht gewährt eine schätzbare Controle, ob Nebenschlüsse entstanden sind, da die Methode den mittleren Radius der Rolle direct bestimmt unabhängig von der Zahl der Drahtwindungen.

Die Wirkung eines Nebenschlusses in jeder Rolle ist eine effective Verminderung der Zahl ihrer Windungen; und wenn wir die Zahl der Windungen beider Drähte durch $n_1$, resp. $n_2$ ausdrücken und ihre mittleren Radien durch $R_1$, resp. $R_2$, so werden die durch die Rollen für denselben Strom bewirkten Ablenkungen $D_1$ und $D_2$ proportional $n_1/R_1$, resp. $n_2/R_2$ sein, d. h. $n_1/n_2 = (D_1/D_2)(R_1/R_2)$: aber weil $D_1/D_2$ und $R_1/R_2$ durch directe Beobachtung bestimmt werden können, so ist das Verhältniss $n_1/n_2$ damit bekannt.

Dass der Strom constant bleibt, ist durch ein eingeschaltetes Galvanometer gesichert.

Wenn $n_1 = n_2$ ist, so weit es die Beobachtungen zulassen, so hat man entweder keinen Nebenschluss, oder beide Drähte wirken, wie wenn sie in demselben Grade verkürzt wären. Letztere Annahme ist unwahrscheinlich, insofern nicht eine durchweg ungenügende Isolirung des Drahtes dazu Veranlassung gibt, was auch einen fortlaufenden unvollkommenen Contact zwischen den getrennten Rollen verursachen kann. Dass solcher nicht vorhanden ist, wird dadurch bewiesen, dass beim Verbinden des Anfanges der ersten und Endes der zweiten Rolle je mit einem Pole einer starken Säule keine Ablenkung eintritt.

Die folgenden, mit diesem Galvanometer gemachten Beobachtungen genügen, um die Methode zu erläutern. Man muss dabei berücksichtigen, dass das Instrument nicht das

Werk eines Mechanikers von Beruf und hauptsächlich aus Holz verfertigt ist; ferner dass es anfänglich mehr zur Untersuchung unvorhergesehener Schwierigkeiten dienen, als für ein exactes Instrument gelten sollte.

Die Dimensionen waren etwas günstiger als die oben angegebenen. Der innere Durchmesser der Windungen war 20 cm; die Länge der Seite des Querschnittes 1 cm; die Länge des Magnets war 1 cm, und es war 0,83 cm als die Entfernung zwischen seinen Polen angenommen; der Werth von $A$ war beinahe $R\sqrt{\frac{1}{2}}$, also war:

$$k_0 = 1 - 0{,}00038 + 0{,}00148, \qquad k = 1 \pm 0 - 0{,}00066,$$

$\beta$ und $\delta$ bleiben unberücksichtigt.

Um der Anwendung eines zweiten Galvanometers zur Correction der Stromschwankungen zu entgehen, wurden die Beobachtungen in solcher Reihenfolge gemacht, dass die Mittel der Beobachtungen jeder Ablenkung dem Mittel der Zeiten entsprachen.

Auf diese Weise wurde der Einfluss einer gleichmässigen Abnahme des Stromes eliminirt.

Der angewandte Strom war von ca. $^1/_{3000}$ Ampère für die hintereinander geschalteten Rollen und von $^1/_{1500}$ Ampère für die anderen Beobachtungen; er wurde von einem Daniell erzeugt und blieb während jeder Beobachtungsreihe merklich constant.

Die Entfernung der beiden äussersten Beobachtungspunkte voneinander gilt als der Werth von $2A$; der zugeordnete Werth von $\operatorname{tg}\varphi$ war das Mittel aus den entsprechenden Beobachtungen:

| Rolle | $2A$ mm | $\operatorname{tg}\varphi_0$ | $\operatorname{tg}\varphi$ | $V$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I . . . . . | 146,26 | 0,034 260 | 0,018 982 | 1,8017 | 105,48 |
| II . . . . . | 146,26 | 0,034 427 | 0,019 082 | 1,8011 | 105,52 |
| I und II nebeneinander | 146,26 | 0,039 904 | 0,022 112 | 1,8015 | 105,49 |
| | 144,26 | 0,040 872 | 0,022 904 | 1,7774 | 105,51 |
| I und II hintereinander | 146,26 | 0,039 663 | 0,021 982 | 1,8012 | 105,51 |
| | 144,26 | 0,039 651 | 0,022 273 | 1,7771 | 105,53 |

Durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. F. Kohlrausch war ich in den Stand gesetzt, als Controle für einen mög-

lichen, in der Methode begründeten Fehler eine Bestimmung der Windungsfläche der hintereinander geschalteten Rollen nach der von ihm[1]) angegebenen Methode unter Benutzung der daselbst beschriebenen Normal-Tangentenbussole zu machen. Aus zwei Beobachtungsreihen erhielt ich $n\pi R^2 = 216\,772$ qcm und folglich, wenn $n = 620$, $R = 105{,}49$ ist, eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Ich machte eine Bestimmung nach der Methode von Bosscha[2]), von der man hier genügende Resultate erwarten durfte, weil das Galvanometer nicht übermässig empfindlich ist.

Ein einfacher Ring mit $R = 12{,}043$ cm von 0,7 mm starkem Kupferdraht wurde in die mittlere Ebene der Rolle und mit dieser concentrisch angebracht.

Der Strom wurde durch angemessene Widerstände so getheilt, dass wenn er durch die Rolle und den Ring in entgegengesetzten Richtungen lief, die Nadel unabgelenkt blieb, wobei die Reductionsfactoren der zwei Instrumente in gleichem Verhältnisse wie die Widerstände der zwei Stromzweige sind. Es wurden drei Daniells benutzt, die einen genügenden Strom gaben, um die Differenz von einem dreitausendstel in dem Verhältnisse der Widerstände, die im Gleichgewicht waren, zu zeigen. Letztere variirten im Ringstromzweige zwischen 6 und 12, im Rollenstromzweige zwischen 4200 und 8500 Siemens-Einheiten. Vier Beobachtungen geben $R$ als 105,20, 105,29, 105,24, 105,22 mm. Obgleich die Resultate ziemlich untereinander übereinstimmen, differiren sie von den bei der vorhergehenden Methode erhaltenen um $^1/_4$ Proc.

Da nun mein Zweck nur eine Genauigkeit von $^1/_{2000}$ des Werthes von $R$ erforderte, so waren Höhe und Breite der Rinne, in welche der Draht gewunden worden war, als Höhe und Breite der Windungen selbst angenommen. Die letzteren Dimensionen sind je ziemlich genau 1 cm; aber um so viel Draht wie möglich aufzuwinden, waren die äussersten Schichten etwas höher geworden, und um eine Verschiebung derselben

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **18.** p. 513. 1883.
2) Bosscha, Pogg. Ann. **93.** p. 392. 1854.

zu verhindern, ein Atlasband darauf geleimt. Wahrscheinlich deswegen ist der mittlere Radius grösser, als erwartet; auch ist eine genaue Messung des äusseren Radius nicht mehr möglich. Wenn wir $h = 11$ mm als Höhe der Windungen annehmen, was dem inneren Durchmesser von 20 cm und mittleren Radius von 10,55 cm entspricht, so ist der mit corrigirten Werthen von $k$ und $k_0$ berechnete Werth von $R$ um 0,025 mm grösser.

---

## VII. *Ueber den electrischen Leitungswiderstand der verdünnten Luft; von Th. Homén.*

(Hierzu Taf. I Fig. 3 u. 4.)

Bei der Untersuchung des Durchganges der Electricität durch ein Gas zeigt sich, dass der Widerstand desselben bei abnehmendem Druck bis zu einem gewissen Minimum abnimmt, dann aber wieder sehr schnell steigt, wenn der Druck noch weiter vermindert wird. Bei hinreichender Verdünnung ist es selbst mit den stärksten Electrisirmaschinen oder Inductorien unmöglich gewesen, eine Entladung herbeizuführen. Das absolute Vacuum ist infolge dessen als ein Nichtleiter für Electricität angesehen worden.

Edlund hat jedoch unlängst[1]) das Unberechtigte dieser Annahme nachgewiesen und durch Zusammenstellung und Discussion früherer Untersuchungen gefunden, dass das Vacuum ein guter Leiter sein muss. Dass der Widerstand in einem Gasraum bei starker Verdünnung wächst, beruht seiner Ansicht nach nicht auf einer Zunahme des Widerstandes im Gase selbst, welcher im Gegentheil mit dem Druck beständig abnimmt, sondern auf dem Vorhandensein eines Uebergangswiderstandes an den Electroden, welcher mit der Verdünnung schnell wächst. Gaugain[2]) ist der erste, welcher von einem derartigen Uebergangswiderstande an den Electroden

1) Edlund, K. Sv. Vet. Akad. Handlingar. **19.** Nr. 2. 1881; Wied. Ann. **15.** p. 514. 1882.

2) Gaugain, Compt. rend. **41.** p. 152. 1855.

spricht. Weitere interessante und entscheidende Untersuchungen sind besonders von Hittorf[1]) gemacht worden. Er fand unter anderem, wie früher Schultz[2]), dass der Widerstand in einer Entladungsröhre bei starker Verdünnung schnell wächst, zugleich aber immer weniger abhängig von der Länge der Gassäule wird, bis in einem Versuche bei Druck von einigen Hundertsteln Millimetern der Strom eines Inductionsapparates für zwei verschiedene Schlagweiten ziemlich gleiche Ausschläge an einem in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometer gab.

Ausser anderen sehr sprechenden Versuchen deutet dies darauf hin, dass der eigene Widerstand des Gases, der mit der Länge der Gassäule wachsen muss, auch bei den niedrigsten Drucken mit vermindertem Drucke abnimmt, dass aber der Widerstand an den Electroden bei starker Verdünnung wächst. Diesen Uebergangswiderstand verlegt Hittorf an die negative Electrode, von deren Form und Beschaffenheit der Widerstand sehr abhängig ist, sodass er z. B. bei Vergrösserung der Oberfläche der Kathode vermindert wird. Schon Hittorf widerspricht also der Ansicht, dass das Vacuum ein absoluter Nichtleiter für Electricität ist, indem er annimmt, dass man bei jedem Grad der Verdünnung die Electricität zum Durchströmen bringen kann, wenn man nur die Kathode hinreichend gross nimmt.[3]) Auch Goldstein[4]) nimmt an, dass das Vacuum ein guter Leiter sei. Den Ort des Widerstandes an der Kathode verlegt Hittorf in das Glimmlicht bei der Kathode, Goldstein an die Kathodenoberfläche. E. Wiedemann[5]) hat dagegen bei Versuchen mit beweglicher Anode gefunden, dass es der dunkle Raum, wenn ein solcher sich zeigt, unmittelbar an der Kathode ist, welcher der positiven Entladung einen bedeutenden Widerstand entgegensetzt.

In Uebereinstimmung mit dem Obenerwähnten steht

1) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 1 u. 197. 1869.
2) Schultz, Pogg. Ann. **135.** p. 249. 1868.
3) Hittorf, l. c. Nr. 31.
4) Goldstein, Wied. Ann. **12.** p. 260. 1881.
5) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 756. 1883.

auch, dass nach E. Wiedemann[1]) die Erwärmung in der Entladungsbahn zwischen den Electroden[2]), sowie die Erwärmung in der Nähe der positiven Electrode mit abnehmendem Druck stetig abnimmt. Bei ganz niedrigen Drucken zeigt sich zuweilen eine geringe Zunahme. Die Erwärmung an der Kathode dagegen nimmt mit abnehmendem Druck erst langsam ab und dann sehr stark zu. Während die Erwärmung der Gase bei niedrigen Drucken weit unter 100° sein kann[3]), ist die Erwärmung an der Kathode sehr bedeutend.[4]) Einen Grund zur Annahme, dass das Vacuum an sich ein guter Leiter ist, findet Edlund ferner in dem Umstande, dass man durch Influenz sehr leicht electrische Ströme in Röhren hervorrufen kann[5]), in denen die Verdünnung soweit getrieben ist, dass keine Entladung zwischen den Electroden herbeigeführt werden kann. Vor kurzem hat Edlund selbst[6]) schlagende Versuche in dieser Beziehung gemacht.

Im Herbst 1881 hatte ich Gelegenheit, einer Untersuchung des Hrn. Prof. Edlund[7]) über die Natur des erwähnten Widerstandes an den Electroden beizuwohnen, und mir kam der Gedanke, bei verschiedenem Druck womöglich den eigenen Widerstand des Gases und den Uebergangswiderstand an den Electroden zu trennen und zu bestimmen. Ersterer musste wohl der Länge der Gassäule proportional sein, letzterer, wie anzunehmen war, unabhängig davon. Ich wünschte daher, unter unverändertem Druck den Abstand zwischen ein und denselben zwei Electroden verändern zu

---

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 202. 1880.

2) Vgl. G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158.** p. 35. 1876.

3) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **6.** p. 298. 1879; Hasselberg, Beibl. **4.** p. 132. 1880.

4) Vgl. Gassiot, Pogg. Ann. **119.** p. 131. 1863; Naccari u. Bellati, Beibl. **2.** p. 720. 1878; E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 202. 1880. **20.** p. 756. 1883.

5) Vgl. Gassiot, Phil. Trans. **131.** p. 137. 1859; Plücker, Pogg. Ann. **105.** p. 67. 1858. **107.** p. 77. 1859.

6) Edlund, Ofversigt af K. Sv. Vet. Akad. Förh. 1883. Nr. 2; Beibl. **8.** p. 145. 1884.

7) Edlund, K. Sv. Vet. Akad. Handl. **20.** Nr. 1. 1882; Ann. de chim. et de phys. (5) **27.** p. 114. 1882.

können. Zu entscheiden, wo der Uebergangswiderstand auftritt, ob an der negativen oder positiven Electrode, lag nicht im Plan dieser Untersuchung. Bei niedrigen Spannungen tritt dieser Widerstand, wie Hittorf[1]) gezeigt hat, hauptsächlich an der Kathode auf, bei höheren wahrscheinlich an der Anode. (Vgl. die in Cap. V erwähnten Untersuchungen von G. und von E. Wiedemann.)

Die Versuche wurden im Frühling 1882 im physikalischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu Stockholm ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstand derselben, Hrn. Prof. Edlund, hiermit meinen aufrichtigsten Dank für die ausserordentliche Freundlichkeit auszusprechen, mit der er mir bei jeder Gelegenheit entgegen gekommen ist.

I. Die Versuche wurden mit atmosphärischer Luft ausgeführt. Die Entladungsröhren waren an beiden Enden offene Glascylinder. Zwischen 3 und 4 cm von diesen Enden waren schwache Verengungen angebracht. Ziemlich dicht an denselben wurde von jedem Ende aus ein weicher, dicht schliessender, 1 cm langer Kork eingepresst. Etwas dünnere Korke wurden dicht an den Enden so eingedrückt, dass sie einen Raum von reichlich 1 cm bis zu den ersten Korken liessen. Die Zwischenräume wurden durch Oeffnungen, welche an diesen Stellen der Röhren auf der oberen Seite (die Röhren lagen horizontal) angebracht waren, mit Oel gefüllt. Durch conaxiale Löcher in allen Korken konnten zwei Electroden, jede durch ihren Oelraum gehend, in der Axe der Röhre gegeneinander geschoben werden. Die Löcher in den inneren Korken wurden etwas enger gemacht. Bevor Luft in die Röhre dringen konnte, musste erst das Oel hineinsickern. Von mehreren dickflüssigen Lösungen und Flüssigkeiten erwies sich das Ricinusöl am geeignetsten. Als Electroden wurden Platindrähte von 0,64 mm Durchmesser angewandt, welche von dichtschliessenden, feinen, möglichst cylindrischen Glasröhren von 2,5 mm äusserem Durchmesser umgeben waren. Der Raum zwischen den Platindrähten und den Glasröhren

1) Hittorf, l. c.

wurde mit geschmolzenem Lack gefüllt. Die inneren Enden der Platindrähte ragten ungefähr 0,3 mm aus der Umhüllung hervor. Die freien Electrodenflächen wurden so klein genommen, sowohl um den Abstand zwischen ihnen schärfer bestimmen zu können, als auch damit die Entladung nicht, wie bei längeren Electroden, bei verschiedenen Drucken von ungleich grossen Flächen ausginge, wodurch der Widerstand verändert würde.[1]) Bei kleineren Electroden ist ferner, wie früher erwähnt, der Uebergangswiderstand grösser und macht sich schon bei schwächerer Verdünnung geltend, was bei der Bestimmung desselben vortheilhaft ist, da es immer schwer ist, bei sehr niedrigem Druck zu operiren. Aus demselben Grunde wurden Platinelectroden angewandt, an denen der Widerstand gross ist[2]), während das Platin selbst sich nicht leicht oxydirt. Auf der oberen und unteren Seite der Röhre waren zwei schmale Millimeterscalen aus Papier so angeklebt, dass der Abstand zwischen den Electroden genau abgelesen werden konnte.

Die Entladungsröhre wurde durch ein von ihrer Mitte ausgehendes dünnes Rohr mit einer Töpler'schen Quecksilberluftpumpe nach Bessel-Hagen's Construction[3]) verbunden, mittelst deren man einen Druck von weniger als 5,3 mm auf die von letzterem angegebene Weise genau bestimmen konnte. Ein höherer Druck wurde durch Kathetometerablesung und gleichzeitige Barometerbeobachtung bestimmt. Als Trockenmittel diente Phosphorsäureanhydrid. Die Luft, welche nach Bedarf hineingelassen wurde, ging durch ein Chlorcalciumrohr und concentrirte Schwefelsäure.

Es wurden Versuche angestellt, die in verschiedenen Fällen für die Entladung erforderliche electrische Spannung zu bestimmen, und andere Versuche mit Anwendung durchgehender Inductionsströme, wobei der gesuchte Widerstand auf die unten angegebene Weise berechnet wurde. Am besten

1) Hittorf, l. c.

2) Hittorf, l. c. Nr. 25; Edlund, K. Vet. Akad. Handl. **20.** Nr. 1. 1882.

3) Bessel-Hagen, Wied. Ann. **12.** p. 425. 1881.

glückten die letztgenannten Versuche, welche ich hier zunächst folgen lasse.

Als Inductor diente ein Ruhmkorff'scher Apparat mit Condensator und Foucault'schem Interrruptor. Die Rolle war 445 mm lang und hielt 190 mm im Durchmesser. Der Apparat konnte in Luft von gewöhnlichem Druck Funken von 30 cm Länge geben.

Die Länge der Entladungsröhre zwischen den inneren Korken betrug 17 cm und der Durchmesser 1 cm. Der inducirende Strom wurde von 4 Bunsen'schen Elementen erregt, der Foucault'sche Interruptor durch ein Daniell'sches Element in Thätigkeit gesetzt. Um den Durchgang des Schliessungsstromes zu verhindern, war ein Funkenmikrometer in die Leitung eingeschaltet. Der Abstand zwischen den Kugeln im Mikrometer betrug 0,3 mm; es war dies der kleinste Abstand, bei welchem der Schliessungsstrom bei den Versuchen nicht hindurchging.

Die Stromstärke wurde mit einem von Prof. Edlund[1]) construirten Galvanometer mit 40 Windungen von dickem, gut isolirtem Kupferdraht gemessen, welches sich besonders für Messungen bei starken electrischen Entladungen eignet. Durch Spiegelablesung wurde der bei so schneller Aufeinanderfolge der Inductionsströme constante Ausschlag als Mittel aus einer Reihe von mehreren Umkehrpunkten bestimmt. Der Abstand zwischen Spiegel und Scala betrug ungefähr 2,5 m, und die Scalentheilung war 2 mm. Die beobachteten Ausschläge überstiegen nicht 50 Scalentheile und können folglich als der Stromstärke proportional angenommen werden.

Bei jedem Druck wurde erst die Stromstärke $i$ vor Einschaltung der Röhre in die Leitung beobachtet, dann nach Einschaltung der Röhre die Ausschläge für 13, 10, 7, 4 und 1 cm Abstand, sowie auch bei höherem Druck für 0,5 und 0,25 cm Abstand zwischen den Electroden, dann wurden die Ausschläge für dieselben Entfernungen in umgekehrter Ordnung beobachtet und zuletzt wieder die Stromstärke nach Entfernung der Röhre aus der Leitung. Der Druck wurde

1) Edlund, Pogg. Ann. **136.** p. 337. 1869.

sowohl vor, wie nach jeder Versuchsreihe beobachtet. Die niedrigsten Drucke konnten nicht hinlänglich constant erhalten werden, nicht sowohl weil die Röhren undicht waren, sondern auch weil nach dem Pumpen Luft aus den inneren Korken oder aus den Electroden oder vom Glase beim Durchströmen der Electricität ausgetrieben wurde. Es wurden folgende Resultate erzielt.

| Druck in mm | | 0,050 −0,062 | | 0,095 −0,103 | | 0,34 −0,39 | | 1,15 −1,19 | | 2,0 | | 5,3 | | 11 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ [1]) | | 35,3 | 35,1 | 35,2 | 35,1 | 34,7 | 34,3 | 35,0 | 35,0 | 34,8 | 34,7 | 32,4 | 32,2 | 32,7 | 33,0 |
| Abstand zwischen den Electroden | 13 cm | 0,3 | 1,1 | 1,4 | 1,5 | 3,3 | 3,0 | 4,3 | 3,9 | 4,7 | 4,4 | 5,0 | 4,6 | 3,8 | 3,5 |
| | 10 „ | — | — | 1,1 | 1,4 | 2,9 | 3,1 | 4,0 | 3,7 | 4,8 | 4,6 | 5,6 | 5,3 | 4,4 | 4,5 |
| | 7 „ | 1,0 | 1,1 | 1,7 | 2,1 | 2,9 | 3,0 | 3,8 | 4,0 | 4,8 | 4,8 | 6,2 | 6,0 | 5,8 | 5,7 |
| | 4 „ | — | — | 1,9 | 1,8 | 2,8 | 3,3 | 4,1 | 4,1 | 5,0 | 4,8 | 7,3 | 7,0 | 8,0 | 8,1 |
| | 2 „ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 1 „ | 0,8 | — | 1,6 | — | 3,2 | 3,5 | 4,0 | 4,0 | 4,9 | 4,9 | 7,9 | 8,1 | 10,9 | 10,9 |

| Druck in mm | | 18 | | 28 | | 62 | | 110 | | 188 | | 288 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | | 35,5 | 34,3 | 33,6 | 32,6 | 34,1 | 34,2 | 34,8 | 34,8 | 34,7 | 34,5 | 34,2 | 34,0 |
| Abstand zwischen den Electroden | 13 cm | 2,9 | 2,6 | 1,9 | 1,7 | 0,2 | 0,3 | 0,0 | — | — | — | — | — |
| | 10 „ | 3,6 | 3,4 | 2,7 | 2,4 | 0,6 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | — | — | — | — |
| | 7 „ | 4,8 | 4,5 | 3,6 | 3,5 | 1,8 | 1,5 | 0,2 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | — |
| | 4 „ | 8,0 | 7,8 | 6,5 | 6,4 | 3,6 | 3,2 | 1,6 | 1,6 | 0,9 | 0,6 | 0,1 | 0,2 |
| | 2 „ | — | — | — | — | — | 6,7 | 5,8 | 5,7 | 4,1 | 4,1 | 1,5 | 1,6 |
| | 1 „ | 13,3 | 13,5 | 13,2 | 12,9 | 12,2 | 12,2 | 10,5 | 10,3 | 8,3 | 8,2 | 7,0 | 6,7 |
| | 0,5 „ | — | — | — | — | 14,7 | 15,2 | 14,0 | 13,5 | 12,1 | 12,0 | 9,6 | 9,4 |
| | 0,25 „ | — | — | — | — | 17,0 | — | 16,2 | 16,0 | 14,2 | — | 13,3 | — |

Die Uebereinstimmung zwischen den Ausschlägen unter gleichen Bedingungen ist sehr gut. Ebenso war der Ausschlag der Nadel während der Dauer des Stromes sehr constant. Es schienen sich hier also keine störenden Einflüsse durch Erwärmung oder Veränderung der Electroden im Gase während der Dauer des Stromes geltend zu machen. In der folgenden Tabelle ist das Mittel der angeführten Ausschläge auf eine und dieselbe Stromstärke $i = 34$ reducirt [2]), angegeben.

1) Stromstärke bei Ausschaltung der Entladungsröhre aus der Leitung.

2) Bei einem Vorversuch zeigten sich die Ausschläge mit der Entladungsröhre in der Leitung der Stromstärke ($i$) bei Ausschaltnng der Röhre ziemlich proportional.

| Druck in mm | | 0,056 | 0,099 | 0,37 | 1,17 | 2,0 | 5,3 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Abstand zwischen den Electroden | 13 cm | 0,7 | 1,4 | 3,1 | 4,0 | 4,5 | 5,1 | 3,8 |
| | 10 „ | — | 1,2 | 3,0 | 3,7 | 4,6 | 5,7 | 4,6 |
| | 7 „ | 1,0 | 1,8 | 2,9 | 3,8 | 4,7 | 6,4 | 5,9 |
| | 4 „ | — | 1,8 | 3,0 | 4,0 | 4,8 | 7,5 | 8,3 |
| | 2 „ | — | — | — | — | — | — | — |
| | 1 „ | 0,8 | 1,6 | 3,3 | 3,9 | 4,8 | 8,4 | 11,3 |

| Druck in mm | | 18 | 28 | 62 | 110 | 188 | 288 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Abstand zwischen den Electroden | 13 cm | 2,7 | 1,8 | 0,2 | — | — | — |
| | 10 „ | 3,4 | 2,6 | 0,6 | — | — | — |
| | 7 „ | 4,5 | 3,6 | 1,6 | 0,3 | — | — |
| | 4 „ | 7,7 | 6,6 | 3,4 | 1,6 | 0,7 | 0,1 |
| | 2 „ | — | — | 6,7 | 5,6 | 4,0 | 1,5 |
| | 1 „ | 13,1 | 13,4 | 12,2 | 10,2 | 8,1 | 6,8 |
| | 0,5 „ | — | — | 14,9 | 13,5 | 11,9 | 9,5 |
| | 0,25 „ | — | — | 17,0 | 15,7 | 14,0 | 13,3 |

Nach diesen Tabellen sind die Ausschläge bei Drucken unter 2 mm im ganzen unabhängig vom Abstande zwischen den Electroden, vermindern sich aber mit abnehmendem Druck. Bei höherem Druck dagegen nehmen die Ausschläge ab, wenn der Abstand grösser wird, und zwar um so mehr, je höher der Druck ist. Bei den niedrigsten Drucken wächst also der Widerstand mit der Verdünnung unabhängig vom Abstande zwischen den Electroden, bei höherem Druck nimmt er mit diesem Abstande zu, und dies um so mehr, je höher der Druck ist. Diese Erscheinungen stimmen vollkommen mit der Annahme überein, dass der Widerstand der Luft, welcher mit dem Abstande zwischen den Electroden wachsen muss, mit abnehmendem Druck stetig abnimmt, dass aber an den Electroden ein von dem Abstande zwischen ihnen wenig abhängiger Widerstand auftritt, der bei grosser Verdünnung stark zunimmt.

Die Regelmässigkeit in dem beobachteten Phänomen tritt bei Betrachtung der Curven auf Taf. I, Fig. 3 deutlich hervor. Die Abscissen bezeichnen die Abstände zwischen den Electroden, die Ordinaten die Ausschläge. Die neben den Curven stehenden Ziffern geben den jeder Curve entsprechenden Druck an. Nur bei höherem Druck sind die Curven an

einigen Stellen etwas seitwärts von den verrechneten Punkten gezogen.

Da also die erhaltenen Beobachtungsresultate sehr regelmässig zu sein scheinen, wollen wir eine nähere Bestimmung der gesuchten Widerstände im Luftraume versuchen, müssen jedoch einige Worte über die Natur des Widerstandes bei Gasen vorausschicken.

II. Es leuchtet sofort ein, dass sich der Widerstand bei Gasen wesentlich anders verhält, als der Widerstand bei festen Leitern. Während bei den letzteren auch die kleinste electromotorische Kraft einen Strom erzeugen kann, ist bei Gasen eine gewisse Spannung an den Electroden erforderlich, ehe die Electricität durchgehen kann. So wurde auch bei den bekannten Versuchen von G. Wiedemann und Rühlmann[1]), und später von G. Wiedemann[2]) die electrische Spannung sehr genau bestimmt, welche zur Entladung in den verschiedenen Fällen erforderlich war. Auf die Frage, in welcher Weise die Fortpflanzung der Electricität durch Gase geschieht und auf die damit zusammenhängende Frage über das Wesen des Widerstandes bei Gasen gehen wir nur insofern näher ein, als dies für die von uns beabsichtigten quantitativen Bestimmungen unbedingt nothwendig ist. Dasselbe gilt von den Lichterscheinungen bei der Entladung. Wir beachten hier nur einige Versuche mit continuirlichem Strom[3]) von grossen galvanischen Säulen.

Nach Warren de la Rue und Hugo Müller[4]), sowie Hittorf[5]) bleibt bei verschiedenen Stromstärken die Potentialdifferenz an den Electroden einer Entladungsröhre constant, auch wenn die Stromstärke über hundertmal vergrössert wurde. Wenn man also den Widerstand bei Gasen mit dem Wider-

1) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. **145.** p. 235 u. 364. 1872.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158.** p. 35 u. 252. 1876.

3) Vgl. Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 553. 1879; **20.** p. 705. 1883. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 782. 1883.

4) Warren de la Rue u. H. Müller, Phil. Trans. **169.** p. 155. 1878.

5) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 553. 1879.

stand von festen Leitern direct vergleicht, würde er der Stromstärke $i$ umgekehrt proportional sein, also:

$$i = \frac{E}{R + \frac{r}{i}},$$

wo $E$ die electromotorische Kraft, $R$ der Widerstand in der festen Leitung, und $r$ der Widerstand des Gases bei der Stromstärke $i$ ist. Die angeführte Formel ist identisch mit: $i = (E - r)/R$.

In dieser Form ist die Formel durch zwei Versuche von Varley[1]) mit einer Geissler'schen Röhre mit Wasserstoffgas und Aluminiumringen als Electroden bestätigt worden.

Diese Verhältnisse erklärt Edlund auf eine einfache und natürliche Weise nach seiner unitarischen Aethertheorie.[2]) Wir behandeln dies nicht näher. Uns ist zunächst von Wichtigkeit, zu wissen, inwieweit der Widerstand an den Electroden und der Widerstand der Gase selbst quantitativ miteinander vergleichbar sind. Bei den angeführten Untersuchungen von Varley, Hittorf, Warren de la Rue und Hugo Müller verhält sich der ganze Widerstand im Gasraume, wo bald der Uebergangswiderstand an den Electroden, bald der Widerstand des Gases überwiegt, immer auf die angegebene Weise. Später hat jedoch Hittorf[3]) bei Versuchen mit seiner Chromsäurebatterie und mit einem Condensator gefunden, dass die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und einem Punkte vor derselben mit der Stromstärke ein wenig zunimmt, wenn nicht die Kathodenfläche gross genug ist, um es dem Glimmlichte zu erlauben, sich mit wachsender Stromstärke frei über eine grössere Fläche der Kathode auszubreiten. Die Potentialdifferenz zwischen

1) Varley, Proc. Roy. Soc. **17.** p. 236. 1871.

2) Edlund, Théorie des phénomènes électriques, K. Sv. Vet. Akad. Handl. **12.** Nr. 8. 1874; Pogg. Ann. **148.** p. 421. 1873; Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl. **6.** Nr. 7. 1881; Wied. Ann. **15.** p. 165. 1882. Vgl. G. Wiedemann, Pogg. Ann. **145.** p. 237. 1872; **158.** p. 35. 1876. Naccari u. Bellati, Beibl. **2.** p. 720. 1878. E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 202. 1880; **20.** p. 756. 1883.

3) Hittorf, Wied. Ann. **20** p. 705. 1883 u. **21.** p. 90. 1884.

Punkten in dem positiven Lichte war dagegen constant. Diesen letzteren Versuchen nach scheint es, dass der Widerstand des Gases und der an den Electroden auf verschiedene Weise von der Stromstärke abhängig sein kann. Bei unseren Versuchen dürfte sich, wie eine Voruntersuchung zeigt, eine grössere Verschiedenheit in dieser Hinsicht nicht gezeigt haben.

Die Entladungsröhre bei dem Vorversuche hatte 2 cm im Durchmesser, 10 cm zwischen den inneren Korken. Im übrigen wurden die Versuche ganz auf dieselbe Weise und mit ganz gleichen Electroden ausgeführt, wie die oben beschriebenen, nur dass die Stromstärke, und zwar durch Veränderung des Widerstandes in der inducirenden Leitung, verändert wurde. Dabei blieb, abgesehen von kleinen Abweichungen, das Verhältniss zweier Ausschläge, wenn diese nicht sehr verschieden waren, dasselbe, wie man auch die Stärke des angewandten Stromes verändern mochte. Da also zwei einander gleiche Ausschläge, von welchen der eine bei höherem, der andere bei niedrigem Drucke erhalten wurde, unter so verschiedenen Verhältnissen, wie bei den angewandten ungleichen Inductionsströmen, immer fast gleich blieben, so deutet dies jedenfalls darauf hin, dass der Widerstand an den Electroden und der eigene Widerstand des Gases in gleicher Weise von der Stromstärke abhängig waren.

Edlund[1]) nimmt an, dass dieser Uebergangswiderstand mehr von einer electromotorischen Gegenkraft an der Uebergangsstelle herrührt, ähnlich wie beim Lichtbogen. Wenn nun der Widerstand an den Electroden, den wir mit $e$ bezeichnen, von einer electromotorischen Kraft, die während der Dauer des Stromes wirkt, ausgeübt wird, so muss derselbe in die angeführte Formel als Substrahend von $E$ aufgenommen werden, ebenso wie der Widerstand des Gases $r$. Dies widerspricht also nicht dem, was die oben angeführten

1) Edlund, K. Sv. Vet. Akad. Handl. **19.** Nr. 2. 1881; **20.** Nr. 1. 1882. Wied. Ann. **15.** p. 514. 1882. Ann. de chim. et de phys. (5) **27.** p. 114. 1882. Öfr. Sv. Vet. Akad. Forh. 1867. Nr. 7 u. 10. 1868; Nr. 1 u. 5. Pogg. Ann. **131.** p. 250; **134.** p. 337. 1868.

Untersuchungen ergeben, dass nämlich der Widerstand an den Electroden und der der Gase selbst quantitativ miteinander vergleichbar sind.

III. Wir wenden uns zur Bestimmung des eigenen Widerstandes der Luft und des an den Electroden in der Versuchsreihe in Cap. I und setzen bis auf weiteres den ersteren Widerstand dem Abstande zwischen den Electroden proportional, den letzteren davon unabhängig. Beim Vergleich des Totalwiderstandes innerhalb der Entladungsröhre in den verschiedenen Fällen nehmen wir nur an, dass der Widerstand in zwei Fällen gleich ist, wenn der Ausschlag für den durchgehenden Strom in beiden Fällen gleich ist, was mit den Vorversuchen, Cap. II, übereinstimmt.

Wenn nun bei einem gegebenen Druck und einem Abstande $a_1$ zwischen den Electroden der Ausschlag für dieselbe Stromstärke dem Ausschlage bei einem anderen Drucke und Abstande $a_2$ zwischen den Electroden gleich ist, in welchem Falle die entsprechenden Widerstände gleich gesetzt werden, und wenn eine Vergrösserung des Abstandes zwischen den Electroden mit der Länge $b_1$ beim ersten Drucke dieselbe Herabsetzung der Stromstärke hervorruft, wie eine Vergrösserung der Schlagweite mit der Länge $b_2$ beim letzteren Drucke, so wird der Widerstand in einer Luftsäule von der Länge $b_1$ beim ersten Drucke dem Widerstande in einer Säule von der Länge $b_2$ beim letzteren gleichgesetzt; der Widerstand der Längeneinheit verhält sich folglich beim letzteren Drucke zu dem beim ersten wie $b_1$ zu $b_2$. Nennen wir also den Widerstand an den Electroden beim ersten Drucke $e_1$, beim letzteren $e_2$, den Widerstand in einer Luftsäule von der Länge Eins beim ersten Drucke $r_1$, beim letzteren $r_2$, so haben wir folgende Gleichungen zwischen den beiden gleichen Widerstandspaaren:

$$\begin{cases} e_1 + a_1 r_1 = e_2 + a_2 r_2 \\ e_1 + (a_1 + b_1) r_1 = e_2 + (a_2 + b_2) r_2, \end{cases}$$

folglich:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{b_1}{b_2},$$

wie oben angegeben.

Mit Hülfe der Curven auf Taf. I Fig. 3 lässt sich jetzt bestimmen, bei welchem Abstande zwischen den Electroden bei verschiedenem Druck gleiche Ausschläge erfolgen. Die Ausschläge 5,1 und 8,4 z. B., welche wir beim Druck von 5,3 mm für die Abstände 13 und 1 cm zwischen den Electroden erhalten, würden bei 11 mm Druck für die Abstände 8,6 und 3,9 cm erfolgen. Eine Luftsäule von der Länge 8,6—3,9 cm bei 11 mm Druck übt also denselben Widerstand aus, wie eine Luftsäule von der Länge 13—1 cm bei 5,3 mm Druck. Auf diese Weise können wir von Druck zu Druck weitergehen, und bei zwei aufeinander folgenden Drucken die Länge zweier (möglichst langen) Luftsäulen bestimmen, welche bei den betreffenden Drucken gleiche Widerstände leisten. Bezeichnen wir den Widerstand bei einer Luftsäule von 1 cm Länge mit $r$ und setzen bei 5,3 mm Druck $r = 5{,}3$, so erhalten wir auf diese Weise:

Bei Druck von 5,3 mm $r = \quad = 5{,}3$

" " " 11 " $r = \frac{13-1}{8{,}6-3{,}9} \cdot 5{,}3 = 13{,}5$

" " " 18 " $r = \frac{13-1}{8{,}7-1{,}8} \cdot 13{,}5 = 23{,}5$

" " " 28 " $r = \frac{13-1}{9{,}4-1{,}1} \cdot 23{,}5 = 34{,}0$

" " " 62 " $r = \frac{13-1}{6{,}5-0{,}7} \cdot 34{,}0 = 70{,}0$

" " " 110 " $r = \frac{10-0{,}5}{6{,}1-0{,}4} \cdot 70{,}0 = 117{,}0$

" " " 188 " $r = \frac{5{,}8-0{,}6}{4{,}0-0{,}4} \cdot 117{,}0 = 169{,}0$

" " " 288 " $r = \frac{4{,}0-0{,}6}{2{,}6-0{,}4} \cdot 169{,}0 = 261{,}0.$

Wir suchen jetzt den Werth des Uebergangswiderstandes ($e$) an den Electroden zu bestimmen.

Mit Hülfe der Curven auf Fig. 3, Taf. I kann bei jedem der gegebenen Drucke bestimmt werden, welcher Abstand ($l$) zwischen den Electroden einem gegebenen Ausschlage entspricht; folglich auch, wenn die Werthe für $e$ und $r$ bekannt wären, welcher Widerstand ($e + lr$) dem betreffenden Ausschlage entspräche. Kennen wir den Werth ($e_1$) für den Uebergangswiderstand $e$ bei einem Druck, so würde der Werth

bei einem anderen Druck leicht zu erhalten sein, wenn wir ihn ($e_2$) so bestimmten, dass die Widerstände ($e_1 + l_1 r_1$ und $e_2 + l_2 r_2$), welche bei diesen Drucken zwei gleichen Ausschlägen entsprechen, gleich gross würden. Wir bestimmen jedoch die Werthe auf $e$ ein wenig anders. Wir setzen $e$ mit demselben Maasse gemessen wie $r$, gleich 60 beim Druck von 62 mm[1]) und bestimmen die Werthe bei den übrigen Drucken so, dass sie für mehrere verschiedene Ausschläge, die

1) Dem Ausschlage 17 bei 62 mm Druck entspricht ein Abstand von 0,25 cm zwischen den Electroden; der Widerstand im Entladungsrohr ist folglich den obigen Annahmen nach gleich $e + 0{,}25\,r$ oder für $r = 70$ gleich $e + 17{,}5$ zu setzen. Wenn dieser Widerstand, d. h. hier die ganze Entladungsröhre, aus der Leitung ausgeschaltet wird, so erhalten wir den Ausschlag 34. Durch starke Approximation lässt sich nun die Grösse des Luftwiderstandes berechnen, welcher diesem $e + 17{,}5$ entspricht.

Wie aus den Curven ersichtlich ist, wird für gleiche Zunahme des Ausschlages die entsprechende Differenz zwischen den Schlagweiten immer kleiner, wenn der Ausschlag zunimmt. Die Widerstände, welche successive entfernt werden müssen, um den Ausschlag um dieselbe Quantität zu verstärken, müssen also immer kleiner und kleiner genommen werden. Der Widerstand, welcher bei 62 mm Druck den Ausschlag von 17 auf 15 Scalentheile bringt, wird für $r = 70$ gleich $0{,}24 \,.\, 70 = 16{,}8$ gesetzt (die Schlagweite muss ungefähr um 0,24 cm vergrössert werden). Die Widerstände, welche successive entfernt werden müssen, um den Ausschlag von 17 auf 19, von 19 auf 21 u. s. w. Scalentheile zu bringen, dürften etwa in der Weise abnehmen, dass jeder folgende Widerstand acht bis neun Zehntel des vorhergegangenen beträgt. Die Summe dieser neun Widerstände, welche entfernt werden müssen, um den Ausschlag von 17 auf 34 (eigentlich 35) Scalentheile zu bringen, würde dann zwischen folgenden Grenzen liegen:

$$(0{,}9 + 0{,}9^2 + \cdots + 0{,}9^9) \cdot 16{,}8 = \frac{0{,}9 - 0{,}9^{10}}{1 - 0{,}9} \cdot 16{,}8 = 92{,}4$$

$$(0{,}8 + 0{,}8^2 + \cdots + 0{,}8^9) \cdot 16{,}8 = \frac{0{,}8 - 0{,}8^{10}}{1 - 0{,}8} \cdot 16{,}8 = 58{,}2.$$

Wir haben also für den Widerstand $e + 17{,}5$:

$$58{,}2 < e + 17{,}5 < 92{,}4$$

und setzen annähernd: $e = 60$.

Uebrigens könnte bei Versuchen mit Inductionsströmen der Uebergangswiderstand an den Electroden auch ganz rationell bestimmt werden, indem zwei Gasräume hintereinander in die Leitung eingeführt werden; der Uebergangswiderstand in der einen Röhre wäre demjenigen Gaswiderstande in der anderen Röhre gleich, welcher ihn compensiren würde, wenn die Röhre aus der Leitung entfernt wird.

für einen und denselben Ausschlag berechneten Widerstandswerthe bei verschiedenem Druck einander so gleich wie möglich machen. Wenn nämlich die bei der Berechnung von $r$ gemachten Voraussetzungen, dass der eine Theil des Widerstandes im Entladungsrohr der Schlagweite proportional, der andere von derselben unabhängig ist, richtig sind, so lassen sich Werthe für $e$ finden, welche die eben erwähnten Widerstandswerthe für einen jeden Ausschlag ganz gleich machen. Mit den unten angegebenen Werthen für $e$ und den früher erhaltenen, ebenfalls angeführten Werthen für $r$ erhalten wir auf diese Weise folgende Werthe für die Widerstände, welche bei den Drucken über 5,3 mm als den unten angeführten Ausschlägen entsprechend berechnet werden. (Die Ausschläge 0,9, 1,6, 3,0, 3,8 4,8 sind gleich den Mittelwerthen der Ausschläge bei Druck unter 5,3 mm, worüber hier unten mehr.)

| Druck in mm | 5,3 | 11 | 18 | 28 | 62 | 110 | 188 | 288 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ | 5,3 | 13,5 | 23,5 | 34,0 | 70,0 | 117 | 169 | 261 |
| $e$ | 174 | 126 | 96 | 78 | 60 | 36 | 21 | 15 |
| Ausschlag | | | | | | | | |
| 0,9 | — | — | — | — | 686 | 679 | 680 | 680 |
| 1,6 | — | — | — | — | 543 | 539 | 534 | 539 |
| 3,0 | — | — | 367 | 364 | 367 | 365 | 375 | 372 |
| 3,8 | — | 302 | 301 | 302 | 305 | 305 | 318 | 312 |
| 4,8 | 254 | 254 | 251 | 256 | 256 | 270 | 276 | 268 |
| 5,8 | 224 | 223 | 225 | 228 | 228 | 240 | 249 | 247 |
| 7,0 | 203 | 201 | 202 | 204 | 202 | 213 | 220 | 221 |
| 8,4 | 179 | 179 | 178 | 180 | 178 | 184 | 179 | 184 |
| 10,0 | — | 157 | 155 | 155 | 154 | 156 | 151 | 150 |
| 12,0 | — | — | 131 | 129 | 130 | 134 | 119 | 122 |
| 13,1 | — | — | 119 | 116 | 116 | 108 | 99 | 104 |

Bei Druck unter 100 mm ist die Uebereinstimmung zwischen den erhaltenen Widerstandswerthen, welche ein und demselben Ausschlage entsprechen, ganz vollständig; bei höherem Druck zeigen sich kleine Abweichungen. Die erwähnte Uebereinstimmung bestätigt also vollkommen die Richtigkeit der Voraussetzungen bei der Berechnung von $r$ und $e$: dass nämlich der Widerstand im Luftraume in zwei Theile getheilt werden kann, von welchen der eine Theil dem Abstande zwischen den Electroden proportional, der andere von demselben unabhängig ist.

Ferner wurde angenommen, dass der erstere Theil des Widerstandes vom Widerstande in der Luft gebildet würde, der letztere von einem Widerstande an den Electroden. Dass der Widerstand der Luft der Länge der Gassäule proprotional ist, ist nahezu selbstverständlich. Warren de la Rue und H. Müller[1]) fanden auch die Potentialdifferenz zwischen 12 und 17 Metallringen, welche in gleichen Abständen voneinander in Röhren mit Kohlensäure unter 1 mm Druck eingeführt waren, überall beinahe gleich, ausser bei den äussersten der Ringe, durch welche der Strom von 2400 Elementen eingeführt war, und wo die Differenz weit grösser war. Für den dunkeln Raum und das negative Glimmlicht treten andere Verhältnisse ein.[2])

Bei niedrigeren Drucken, wo die Ausschläge von den Abständen zwischen den Electroden unabhängig sind, scheint es ferner, dass der Uebergangswiderstand ($e$) unzweifelhaft constant ist. Bei höherem Druck dürften erst bei einer Zerstäubung der Electroden Abweichungen hiervon eintreten. Bei unseren Versuchen wurde aber keine Schwärzung der Glasröhre bemerkt, welche auf Zerreissung der Electroden gedeutet hätte, ausser nach wiederholter Benutzung bei höchstem Drucke und kleinen Abständen zwischen den Electroden; ebenso begann die Entladung erst bei den beiden höchsten Drucken eine schärfer begrenzte funkenartige Form anzunehmen, wie dies bei der Gegenwart von Metallgas bei der Entladung der Fall ist. Wir führen also hier als Ganzes die Werthe für $r$ und $e$ an, welche den Widerstand einer 1 cm langen Luftsäule, sowie den Uebergangswiderstand an den Electroden repräsentiren. Der Fehler bei der ersten annähernden Bestimmung von $e$ wirkt bei jedem Druck mit derselben Quantität vergrössernd oder vermindernd, sodass also bei niedrigem Druck der Fehler im Vergleich mit den grossen Werthen für $e$ klein wird. Die Werthe für $r$ sind bei den niedrigen Drucken zu klein, besonders im Verhältniss zu den grossen Werthen für $e$, um bei diesen Spannungen bestimmt werden zu können.

1) Warren de la Rue u. H. Müller, Phil. Trans. **169.** p. 155. 1878.

2) Hittorf, Wied. Ann. **20.** p. 705. 1883.

| Druck in mm | 0,056 | 0,099 | 0,37 | 1,17 | 2,0 | 5,3 | 11 | 18 | 28 | 62 | 110 | 188 | 288 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ | — | — | — | — | — | 5,3 | 13,5 | 23,5 | 34,0 | 70,0 | 117 | 169 | 261 |
| $e$ | 684 | 540 | 366 | 303 | 248 | 174 | 126 | 96 | 78 | 60 | 36 | 21 | 15 |

Die Resultate sind auf Taf. I, Fig. 4 graphisch dargestellt (Curven $r_1$ und $e_1$). Die Abscissen bezeichnen die Drucke in Millimetern, die Ordinaten die für $r$ und $e$ erhaltenen Werthe. Der Widerstand $r_1$ der Luft wächst nahezu proportional mit dem Drucke erst von 5,3 mm bis ungefähr 60 mm Druck ein wenig schneller, dann aber etwas langsamer, als dessen Verhältniss entspricht. Der Widerstand an den Electroden $e$ dagegen wächst mit der Verdünnung immer schneller. Er scheint also beliebig grosse Werthe erreichen zu können, wenn nur der Luftdruck hinreichend nahe Null genommen wird.

IV. Bei den eben beschriebenen Versuchen war ein Funkenmikrometer in die Leitung eingeschaltet worden, um den Schliessungsstrom am Durchgang zu hindern. Um aber jede Unterbrechungsstelle ausserhalb der Entladungsröhre zu vermeiden, wurde jetzt das Funkenmikrometer entfernt und die Stärke eines einzigen Unterbrechungsstromes mit einem Weber'schen Galvanometer mit vielen Windungslagen durch Beobachtung des ersten Nadelausschlages von der Ruhelage aus bestimmt. Die Unterbrechung des inducirenden Stromes wurde durch einen von Edlund[1]) construirten Interruptor bewerkstelligt, in welchem eine Platinnadel durch eine Spiralfeder aus einem Näpfchen mit Quecksilber und Alkohol herausgeschnellt wird. Die Leitung war auf beiden Seiten der Unterbrechungsstelle mit den Condensatorplatten des Inductoriums verbunden. Die Entladungsröhre war dieselbe wie vorher, die Batterie bestand gleichfalls aus vier Bunsen'schen Elementen. Die Stärke des inducirenden Stromes wurde aber nur halb so gross, wie bei dem vorhergehenden Versuche gewählt. Die Beobachtungen wurden bei denselben Abständen zwischen den Electroden und in derselben Ordnung wie beim genannten Versuche angestellt.

1) Edlund, K. Sv. Vet. Akad. Handl. **20.** Nr. 1. 1882.

In jedem Falle wurden drei Beobachtungen gemacht, von denen das Mittel in der nachstehenden Tabelle angeführt ist. Zur Beobachtung der Stromstärke $i$ nach Entfernung der Röhre aus der Leitung wurde eine Brücke vor dem Galvanometer eingeführt.

| Druck in mm | | 0,018—0,02 | 0,084 | 0,24 | 1,03 | 5,3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | | 630 | 635 | 648 640 | 676 671 | 660 676 |
| Abstand zwischen den Electroden | 13 cm | 0 | 1,4 1,4 | 7,4 6,1 | 9,3 9,2 | 9,5 10,0 |
| | 10 „ | — | — | — — | 9,0 9,2 | 10,9 11,5 |
| | 7 „ | 0 | 3,0 | 8,0 6,4 | 10,2 10,3 | 13,3 15,1 |
| | 4 „ | — | — | — | 9,7 10,9 | 17,5 16,0 |
| | 2 „ | — | — | — | — — | — — |
| | 1 „ | 0 | 2,5 | 7,0 | 9,7 10,6 | 20,2 22,5 |

| Druck in mm | 26 | 61 | 115 | 202 | 299 |
|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | 625 615 | 636 627 | 664 656 | 660 640 | 656 632 |
| 13 cm | 1,9 2,3 | 0,3 ? — | — — | — — | — — |
| 10 „ | 3,9 3,5 | 0,7 ? — | — — | — — | — — |
| 7 „ | 6,2 5,7 | 1,1 — | 0 0,1? | — — | — — |
| 4 „ | 11,7 10,4 | 3,5 — | 1,1 1,1 | 0 0 | — — |
| 2 „ | — 22,4 | 9,9 — | 5,2 4,2 | 1,4 1,8 | 0,2? 0 |
| 1 „ | 35,7 — | 21,0 — | 14,7 14,3 | 8 8 | 2,5 1,3 |
| 0,5 „ | — — | 36,7 — | 23,2 24,5 | 16 14 | 6,9 6,4 |
| 0,25 „ | — — | — — | 29,9 — | — — | 11 12 |

Die Uebereinstimmung zwischen den Mittelausschlägen unter gleichen Bedingungen ist ziemlich befriedigend. Die einzelnen Beobachtungen weichen dagegen etwas von den genannten Mittelwerthen ab, jedoch selten über 5 Proc. Der Versuch liefert also in dieser Beziehung weniger zuverlässige Resultate, als die im vorigen Capitel beschriebenen. Dies ist leicht erklärlich; da hier für jede Messung nur eine Entladung genommen wird, so muss der Einfluss störender Umstände hier auch mehr variiren, als wenn die Entladungen dicht aufeinander folgen, und der Ausschlag ebenso wie für den constanten Strom berechnet wird. Die Erscheinungen treten jedoch bei diesem Versuche vollkommen auf dieselbe Weise hervor, wie bei dem Versuche mit dem Funkenmikrometer in der Leitung, wie sich auch bei graphischer Darstellung ergibt. Bei der Berechnung von $r$ und $e$ verfahren

wir ganz wie bei den früheren Versuchen.[1]) Auf diese Weise sind die folgenden Werthe $r$ und $e$ erhalten, welche auch auf Taf. I Fig. 4 (Curven $r_2$ und $e_2$) graphisch dargestellt sind.

| Druck in mm | 0,084 | 0,24 | 1,03 | 5,3 | 26 | 61 | 115 | 202 | 299 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ | — | — | — | 5,3 | 24,9 | 63 | 108 | 192 | 312 |
| $e$ | 393 | 225 | 183 | 117 | 66 | 60 | 54 | 39 | 93 |

Die Resultate stimmen ganz mit den früheren. Die letzterwähnten Versuche zeigen sogar bei höheren Drucken bessere Uebereinstimmung.

Endlich wurden noch Versuche mit einer weiteren Röhre von 7 cm Durchmesser ausgeführt. Die Röhre hatte Metallböden mit einem Loche in der Mitte derselben. In diese Löcher wurden luftdicht zwei Glasröhren von 4 cm Länge eingekittet, jede mit zwei Korken und einem Oelraum, durch welche die früher angewandten Electroden in die Röhre ragten. Die Anordnungen und das Verfahren bei dem Versuche waren im übrigen unverändert dieselben, wie bei dem vorigen Versuche mit Funkenmikrometer in der Leitung. Es zeigte sich hierbei das eigenthümliche Verhältniss, dass bei Drucken unter 1 mm der Ausschlag sich nicht constant erhielt, sondern im Laufe der Beobachtung sich bedeutend verminderte. Da dies früher nicht bemerkt wurde, darf

1) Die Ausschläge variiren freilich, wie durch eine Versuchsreihe dargethan ist, mit $i$ schneller, als dem directen Verhältniss entsprechend; die Fehler bei den kleinen Reductionen der Ausschläge werden aber nicht gross.

Ferner ist $i$ bei diesen Versuchen im Verhältniss zu den Ausschlägen mit der Entladungsröhre in der Leitung ausserordentlich viel grösser, als bei dem Versuche im vorhergehenden Capitel, wo sich ein Funkenmikrometer beständig in der Leitung befand. In den beiden Versuchsreihen werden ferner die Differenzen zwischen den Ausschlägen mit wachsendem Abstande zwischen den Electroden immer kleiner, obgleich die Differenzen zwischen den erwähnten Abständen gleich sind. Der erste, auch geringe Gaswiderstand, welcher in die Leitung eines Inductionsstromes eingeführt wird, setzt also, wie das Funkenmikrometer, die Stromstärke ausserordentlich herab, jeder weitere Gaswiderstand wirkt in diesem Sinne viel schwächer. Dies beruht wohl auf dem Verlauf des Inductionsstromes.

man annehmen, dass die electroskopischen Verhältnisse in der Röhre während der Dauer des Stromes die Ursache der erwähnten Erscheinung waren. Bei Drucken unter 1 mm werden nicht die Ausschläge selbst, sondern die Grenzen, zwischen welche sie fielen, angegeben. Die Resultate waren folgende.

| Druck in mm | | 0,055–0,075 | | 0,110–0,130 | | 0,32–0,39 | | 1,4 | | 5,3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | | 34,1 | 33,2 | 34,9 | 34,0 | 34,0 | 33,5 | 33,1 | 32,6 | 34,5 | 33,5 |
| Abstand zwischen den Electroden | 10 cm | Ausschlag variirend zwischen 0,6 und 1,6 | | Ausschlag variirend zwischen 1,3 und 2,2 | | Ausschlag variirend zwischen 2,2 und 3,5 | | 5,4 | 4,6 | 6,6 | 6,2 |
| | 7 „ | | | | | | | 5,8 | 5,1 | 7,5 | 6,7 |
| | 4 „ | | | | | | | 5,2 | 5,6 | 7,7 | 7,7 |
| | 2 „ | | | | | | | 5,0 | 5,5 | — | — |
| | 1 „ | | | | | | | 5,4 | 5,2 | 8,3 | 9,1 |
| | 0,5 „ | | | | | | | 4,7 | 4,6 | 9,8 | — |

| Druck in mm | | 17 | | 32 | | 60 | | 108 | | 182 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | | 33,2 | 32,6 | 32,5 | 32,8 | 35,5 | 33,6 | 32,6 | 31,5 | 32,7 | 32,3 |
| Abstand zwischen den Electroden | 10 cm | 3,8 | 3,5 | 2,0 | 2,0 | 0,7 | 0,6 | 0,3 | 0,5 | 0,2 | — |
| | 7 „ | 4,8 | 5,1 | 3,3 | 3,1 | 1,9 | 1,5 | 0,3 | 0,5 | 0,5 | — |
| | 4 „ | 7,4 | 7,75 | 5,8 | 5,7 | 4,2 | 3,9 | 2,0 | 2,2 | 0,7 | — |
| | 2 „ | — | — | 9,8 | 9,9 | 8,4 | 8,3 | 4,0 | 5,8 | 4,0 | — |
| | 1 „ | 12,75 | 12,7 | 13,5 | 13,5 | 11,9 | 12,1 | 8,2 | 9,9 | 7,6 | — |
| | 0,5 „ | — | — | 15,65 | — | 15,4 | — | 13,7 | — | 12,0 | — |

Das Phänomen zeigt in diesem Versuche vollständig denselben Verlauf, wie in den beiden vorhergehenden Experimenten, was auch die graphische Darstellung ergibt. Werden hierbei die Ausschläge auf dieselbe Stromstärke $i = 34$, wie bei dem erwähnten Versuche reducirt, so können, da die Anordnung der Ströme vollkommen dieselbe war, die Resultate dieser beiden Versuche direct miteinander verglichen werden, d. h. der Widerstand in der weiten Röhre kann dem in der schmalen Röhre gleich gesetzt werden, wenn die (reducirten) Ausschläge einander gleich sind. Wir wollen vorerst den Werth für $r$ und $e$ bei 17 mm Druck bestimmen, da bei 5,3 mm Druck die Curve nicht so regelmässig ist. Den Ausschlägen 3,8 und 13,1 für 10 und 1 cm Abstand zwischen den Electroden entsprechen nach der im

Capitel III enthaltenen Widerstandstabelle auf p. 69 die Widerstände 303 und 314; folglich haben wir:

$$e + 10r = 303, \quad e + 1r = 114;$$

daher ist: $r = 21, \quad e = 93.$

Diese Werthe stimmen nahezu mit den Werthen 23 und 96 für $r$ und $e$ bei dem Versuch mit der engen Röhre bei einem Druck von 18 mm überein. Bei den übrigen Drucken bestimmen wir, wie beim Versuche ohne Funkenmikrometer, die Werthe für $e$ und $r$ so, dass für mehrere verschiedene Ausschläge die für einen und denselben Ausschlag berechneten Widerstände bei verschiedenem Druck einander so gleich wie möglich werden. Auf diese Weise haben wir die unten angegebenen Werthe erhalten; die erwähnten, auf Grund dieser Werthe für $r$ und $e$ berechneten Widerstandswerthe stellen sich für alle, selbst die höchsten Drucke, als einander gleich heraus. Die erhaltenen Werthe für $r$ und $e$ sind folgende:

| Druck in mm | 0,065 | 0,122 | 0,36 | 1,4 | 5,3 | 17 | 32 | 60 | 108 | 182 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ | — | — | — | — | 4,8 | 21 | 36 | 55 | 87 | 140 |
| $e$ | 540 | 441 | 345 | 240 | 150 | 93 | 72 | 63 | 57 | 39 |

Die Resultate sind auf Taf. I Fig. 4 (Curven $e_3$ und $r_3$) auf dieselbe Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen graphisch dargestellt.

Danach sind die Werthe $e_3$ und $r_3$ nur etwas kleiner wie $e_1$ und $r_1$ für das enge Rohr. Der Widerstand in einer Entladungsröhre scheint also unabhängig oder nur wenig abhängig von der Weite der Röhre zu sein. Bei einem schliesslichen Vergleich der Resultate sämmtlicher Versuche tritt bei Betrachtung der Curven klar hervor, dass die Widerstände $r$ der Luft mit dem Drucke nahezu proportional wachsen. Die Werthe $e$ (der Uebergangswiderstand an den Electroden) wachsen mit der Verdünnung mit zunehmender Geschwindigkeit.

V. Wir erwähnen noch einige Versuche zur Messung der für in den verschiedenen Fällen zur Entladung erforderliche electrische Spannung. Mit Anwendung desselben Inductoriums wie vorher suchten wir zu bestimmen, welche Strom-

stärke zur Hervorrufung der Entladung erforderlich war. Dabei ergaben sich indess manche Schwierigkeiten, welche die Sicherheit der Beobachtungsresultate beeinträchtigen.

Der Widerstand im Luftraume war in ganz besonderem Grade davon abhängig, wie lange vorher eine Entladung stattgefunden hatte. Es konnte in einem Falle eines mehrfach stärkeren Stromes bedürfen, um durchzuschlagen, als in einem anderen Falle, wo die Schläge schneller aufeinander folgten, wahrscheinlich infolge der electroskopischen Verhältnisse in der Entladungsröhre, selbst noch, wenn ein Versuch 10, 20, 40 oder sogar 60 Minuten nach der letzten Entladung gemacht wurde.

Nach vielerlei Versuchen erhielten wir bei Anwendung des Foucault'schen Interruptors wenigstens einigermassen zuverlässige Resultate. Während der Interruptor in voller Thätigkeit war, wurde mit Strömen begonnen, die leicht durchschlugen. Der Widerstand für den inducirenden Strom wurde allmählich durch Einschalten des Rheostatdrahtes vergrössert, bis die Inductionsströme aufhörten durchzuschlagen. Der Moment des Aufhörens konnte indess nicht mit wünschenswerther Genauigkeit fixirt werden. Die Röhre wurde nun aus der Leitung entfernt, und die Stromstärke mit dem früher gebrauchten Galvanometer in folgender Weise gemessen.

Wenn die Nadel ganz ruhig stand, wurde der inducirende Strom geschlossen. Als die Nadel wieder die Ruhelage passirte, wurde der Strom unterbrochen, und so bis zu zehnmal hintereinander. Die Dämpfung im Galvanometer war sehr gering, sodass der Ausschlag nahezu proportional der Zahl der Schliessungen wuchs. Der Abstand zwischen den Wendepunkten beim neunten und zehnten Ausschlage gibt das angegebene Maass der Stromstärke. Oft, besonders wenn Eile noth that, wurde der Strom auf Grund des Ausschlages einer Tangentenbussole oder des eingeführten Rheostatwiderstandes in der inducirenden Leitung durch Interpolation bestimmt. Die directe Messung des Inductionsstromes geschah überhaupt, um zu controliren, ob keine Veränderung z. B. bei einem Contact oder im Inductorium vorgegangen war.

Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Entladungsröhren gemacht. Am besten glückten die Experimente mit derselben Röhre von 1 cm Durchmesser, wie bei den vorigen Versuchen. Bei zwei Röhren von 2 und 4 cm Durchmesser zeigte sich oft, dass es bei einem Abstande zwischen den Electroden unter 1 cm, oder bei der weiteren Röhre unter 2 cm eines stärkeren Stromes zur Entladung bedurfte, als bei etwas grösseren Abständen. Bei der dünneren Röhre wurde dies nur bisweilen bei niedrigsten Drucken und ganz kleinen Abständen bemerkt. Dass der Widerstand wachsen kann, wenn die Electroden einander sehr genähert werden, ist bekannt.[1])

Unter Beobachtung der grössten Gleichförmigkeit bei allen Operationen erhielten wir mit der engen Röhre die in der untenstehenden Tabelle angegebenen Resultate. Die Beobachtungen wurden bei den gleichen Abständen zwischen den Electroden wie vorher, erst in der angeführten Ordnung und dann in der entgegengesetzten von 1 bis 13 cm ausgeführt. Das Mittel von je drei Beobachtungen ist in der folgenden Tabelle angeführt. In der Columne für den nächst niedrigen Druck ist der Druck bei jeder Beobachtung in Parenthese angegeben. In den mit einem ○ bezeichneten Fällen hörte schon bei sehr starken Strömen, welche Ausschläge bis auf 130 Scalentheile gaben, das starke Lichtphänomen plötzlich auf; ihm folgte aber ein nur schwacher, allmählich abnehmender Schimmer, sodass die Grenze für das Aufhören des Stromes nicht bestimmt werden konnte.

In Anbetracht der grossen Empfindlichkeit der Entladungsphänomene in Gasen gegen fremde Einflüsse ist die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten unter gleichen Bedingungen ziemlich befriedigend. Die Differenzen zwischen den einzelnen Beobachtungen und den oben angegebenen Mitteln konnten freilich bisweilen 5, oder bei kleineren Ausschlägen 10 Proc. dieser Mittel betragen, aber selten mehr. In letzterem Falle wurden mehrere Beobachtungen gemacht.

1) Vgl. Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 1 u. 197. 1869. E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 756. 1883.

| Druck in mm | 0,010 –0,015 | 0,027–0,032 | 0,100 –0,109 | 0,24–0,27 | 0,37–0,40 | 0,60 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 cm | ∞ | ∞ | 33,6 | 16,9 | 16,0 15,3 | 14,6 11,2 |
| 10 „ | ∞ | (0,032) 45 | 32,3 | 16,9 | 15,0 14,4 | 11,5 12,8 |
| 7 „ | 80—95 | (0,031) 47 | 30,0 | 15,8 | 13,9 13,2 | 10,9 10,8 |
| 4 „ | 80—95 | (0,030) 46 | 30,0 | 15,4 | 12,8 12,4 | 9,3 9,0 |
| 1 „ | — | — | 33,0 | 15,4 | 12,4 11,8 | 7,6 7,7 |

| Druck in mm | 1,4 | 2,9 | 5,3 | 12,5 | 29,2 | 60,0 | 115 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 cm | 13,0 12,7 | 13,5 13,5 | 15,8 19,1 | 24,6 25,6 | 43,5 — | 61,0 66,0 | 87,4 |
| 10 „ | 11,0 9,8 | 12,5 11,7 | 13,4 15,8 | 21,9 21,6 | 36,0 38,5 | 55,4 58,0 | 75,5 |
| 7 „ | 10,0 8,5 | 9,8 10,2 | 11,4 12,4 | 17,8 18,2 | 32,0 32,0 | 46,0 47,0 | 61,8 |
| 4 „ | 7,3 7,2 | 7,5 7,6 | 8,0 10,0 | 14,2 14,2 | 23,0 23,5 | 39,2 33,2 | 50,5 |
| 1 „ | 5,9 5,1 | 5,9 5,3 | 5,0 6,5 | 11,1 11,3 | 17,0 19,0 | 31,2 27,0 | 42,0 |

Bei Drucken über 0,26 mm wächst die zur Entladung erforderliche Stromstärke mit dem Abstand zwischen den Electroden um so mehr, je höher der Druck ist. Bei niedrigerem Druck lässt sich keine Ab- oder Zunahme des Ausschlages mit dem Abstande zwischen den Electroden bemerken; doch wächst der Ausschlag mit der Verdünnung sehr schnell. Das Phänomen zeigt also denselben Charakter wie bei den vorhergehenden Versuchen. Ferner sind die Differenzen zwischen den Ausschlägen bei einem und demselben Drucke überhaupt ziemlich gleich.

Die in jedem einzelnen Falle erzeugte Spannung an den Electroden lässt sich aus den uns bekannten Untersuchungen über den Verlauf und die Dauer der Inductionsströme bei geschlossener Leitung nicht sicher erkennen. Jedoch scheint besonders bei schneller und gleichmässiger Unterbrechung des Inductionsstromes (wie hier mit Anwendung des Foucault'schen Interruptors und Condensators) die bei offener Leitung an den Electroden erzeugte Spannung mit der Totalintensität bei Schliessung der Leitung nahezu proportional zu sein. Die erhaltenen Resultate tragen dazu bei, diese Annahme wahrscheinlich zu machen. Wenn nämlich die Ausschläge bei jedem Druck und bei sehr verschiedener Stromstärke bei gleicher Vergrösserung der Abstände zwischen den Electroden um gleich viel zunehmen, wie es hier annähernd der Fall ist, so müssen die Spannungen bei offener

Leitung der Stromstärke bei geschlossener Leitung proportional sein. Man dürfte also den Werth für die zur Entladung erforderliche Spannung durch die Formel $a + bl$ annähernd ausdrücken können, wobei $a$ und $b$ zwei Constanten sind, und $l$ den Abstand zwischen den Electroden bezeichnet. Für $a$ und $b$ finden wir, wenn $l$ in Centimetern gemessen ist, aus den obenstehenden Beobachtungen folgende relative Werthe.

| Druck in mm | 0,013 | 0,030 | 0,105 | 0,26 | 0,39 | 0,60 | 1,4 | 2,9 | 5,3 | 12,5 | 29,2 | 60,0 | 115 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $b$ | — | — | — | 0,16 | 0,32 | 0,45 | 0,6 | 0,7 | 1,0 | 1,2 | 2,2 | 3,0 | 4,0 |
| $a$ | 90 | 50 | 31 | 15,3 | 11,5 | 7,45 | 4,8 | 4,8 | 4,9 | 9,6 | 15,3 | 25 | 35 |

Diese Resultate sind auf Taf. I Fig. 4 graphisch dargegestellt, wobei die Werthe für $a$ und $b$ mit 5,3 multiplicirt sind, wodurch $b$ bei einem Druck von 5,3 mm gleich 5,3, gleich $r_1$ und $r_2$ wird. Vergleichen wir die Resultate dieser Versuche mit den vorhergehenden, so zeigen sich einige Verschiedenheiten. Bei starker Verdünnung wächst $a$ (der Widerstand an den Electroden) wie alle Werthe $e$ mit der Verdünnung sehr schnell, er wächst aber ebenso von einem Minimum zwischen 2 — 5 mm mit zunehmendem Druck. Bei den Grössen $e$ zeigt sich nur bei $e_2$ eine schwache Aehnlichkeit mit dem erwähnten Verhältniss, indem $e_2$ bei den höchsten angewandten Drucken von 200—300 mm mit dem Drucke ein wenig zunimmt. Der Werth $b$ wächst. wie alle Werthe $r$, mit dem Drucke, aber viel langsamer, als die Grösse $r$, welche dem Drucke nahezu proportional ist.

Das Wachsen von $a$ mit dem Drucke bei Drucken über 5 mm steht möglicherweise im Zusammenhang mit der Beobachtung von E. Wiedemann[1]), dass die Wärmeentwickelung in der Nähe der Electroden bei Entladung einer Electrisirmaschine bei Drucken über einigen Millimetern ebenfalls mit dem Druck wächst. Weiter tritt wahrscheinlich der Widerstand ($a$) hauptsächlich an der Anode auf, wie ja auch bei den erwähnten Versuchen E. Wiedemann's die Erwärmung an der Anode mit dem Druck schneller zunimmt, als die

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 202. 1880.

an der Kathode. Der Druck wurde jedoch nicht über 31 mm erhöht. Bei den früher erwähnten Versuchen von G. Wiedemann und Rühlmann[1]) war auch bei höheren Drucken ein viel grösseres Potential zur Einleitung einer Entladung erforderlich, wenn die positive Electrode mit der Electrisirmaschine verbunden und die negative zur Erde abgeleitet war, als bei der entgegengesetzten Art der Verbindung. Es ist auch möglich, dass der Uebergangswiderstand an den Electroden bei höherem Druck abnimmt, wenn der Abstand zwischen den Electroden vergrössert wird. Die Werthe $a$, als Uebergangswiderstand betrachtet, wären dadurch nur für kleinere Abstände zwischen den Electroden richtig, für grössere Abstände zu gross. Die Werthe $b$, als Luftwiderstand betrachtet, würden dagegen zu klein sein.

Diese Verschiedenheiten in den Resultaten der zuletzt beschriebenen Methode und den vorhergehenden wollen wir hier nicht weiter erklären. Es muss immer rationeller sein, den Widerstand bei Gasen zu bestimmen, wenn Ströme wirklich durchgehen, als auf Grund der zur Entladung erforderlichen Spannung; wie sich ja auch bei den hier beschriebenen Untersuchungen die Resultate in den Versuchen mit durchgehenden Strömen viel constanter und zuverlässiger zeigten, als bei den zuletzt angeführten Versuchen, die zur Entladung erforderliche Spannung zu bestimmen.

---

Auf Grund unserer Versuche mit durchgehenden Strömen ziehen wir aus den gemachten Untersuchungen den Schluss, dass man bei Leitung der Electricität durch verdünnte Luft den Widerstand im Luftraume in zwei Theile theilen kann, von welchen der eine, der eigene Widerstand der Luft, dem Abstande zwischen den Electroden proportional, der andere, der Uebergangswiderstand an den Electroden, von demselben unabhängig ist.

Der Widerstand der Luft, der unabhängig oder nur wenig von dem Querschnitt der Luftsäule abhängig ist,

---

1) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. **145.** p. 235 u. 364. 1872. G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158.** p. 35 u. 252. 1876.

wächst stetig mit dem Druck, und zwar proportional oder nahezu proportional mit demselben. Die eigentlichen Bestimmungen wurden bei Drucken von 5,3 bis 200 und 300 mm gemacht. Bei niedrigeren Druckgraden ist der Widerstand der Luft, besonders im Verhältniss zum grossen Widerstand an den Electroden, zu klein, um gemessen zu werden.

Der Widerstand an den Electroden dagegen wächst mit der Verdünnung immer schneller. Bei der äussersten Verdünnung erreicht er so hohe Werthe, dass die Electricität selbst bei der stärksten Spannung nicht überschlagen kann, obgleich der Widerstand selbst hierbei sehr gering ist. Unsere Resultate stehen also durchaus in Uebereinstimmung mit der Annahme, dass das Vacuum ein guter Leiter für Electricität ist, und dass die Schwierigkeit, die Electricität bei starker Verdünnung zum Ueberschlagen zu bringen, nur auf dem Vorhandensein eines bedeutenden Uebergangswiderstandes an den Electroden beruht.

Ich bin jetzt beschäftigt, die oben beschriebenen Untersuchungen mit constanten Strömen unter Anwendung einer Batterie von 1500 Bunsen'schen Chromsäureelementen fortzusetzen und werde mir erlauben, später auf diese Versuche zurückzukommen.

Helsingfors, im März 1885.

---

## VIII. *Ueber das Verhalten der Gasentladungen gegen einen glühenden Platinstreifen; von Karl Wesendonck.*

(Hierzu Taf. I Fig. 5—12a u. 12b.)

Bei seinen Betrachtungen über die Kometen wurde Hr. Faye zu der Ansicht geführt, dass glühende Körper eine Repulsionskraft besässen, welche die Sonnenstrahlen bei ihrem Durchgange durch die Atmosphäre indessen verlören. Durch folgenden Versuch glaubte er die Existenz einer Abstossung seitens heisser Körper darthun zu können.[1]) Eine mit kugel-

1) Faye, Compt. rend. 1. p. 894 u. 960. 1860.

förmigen Electroden versehene Glasglocke war in den Rand eines konischen Metallstückes eingekittet, auf dessen abgestumpfte Spitze ein kuppenförmiges rundes Platinblech von etwa 3 cm Durchmesser aufgelöthet sich befand. Hatte man die Luft so weit verdünnt, dass sich schöne Schichten zeigten, so dehnte sich beim Erhitzen des Platins mittelst eines Brenners der Lichtbogen allseitig aus und krümmte sich dann rasch abwärts, bis dass er Platin und Boden berührte. Alsdann aber beim weiteren Erhitzen, etwa bis zur dunkeln Rothgluth, welche Hr. Faye bei seinen Experimenten nicht überschreiten konnte, erschien über dem Blech und um dasselbe herum eine dunkle Kuppe, nach Ruhmkorff's Schätzung etwa $^1/_2$ cm hoch, welche die Schichten einfach durchschnitt und sich beim Abkühlen langsam wieder bis zum Verschwinden zusammenzog. Diesen dunkeln Raum denkt sich nun Hr. Faye so entstanden, dass die Abstossung des heissen Platins einen leeren Raum in der Umgebung desselben hervorruft, welcher den electrischen Entladungen den Durchgang nicht mehr gestattet. Wurde der Metallboden des Apparates mit dem Inductor verbunden, so zeigte sich, wenn jener als Anode diente, eine seitliche Abstossung des Lichtes. War der Boden dagegen Kathode, so hob sich das negative Glimmlicht beim Erhitzen von dem Blech hinweg und nahm dabei eine weissliche Färbung an, wie sie die mittleren Schichten des Lichtbogens zeigen. Faye bemerkt ausdrücklich, dass die dunkle Kuppe dem dunkeln Raum am negativen Pole ähnlich sehe, leugnet aber, dass dieselbe durch seitliche Entladungen aus dem Bleche erzeugt sei, indem sich sonst die Schichten gegen das Platin hinneigen müssten, weil sich dieselben ja stets gegen die Kathode hin krümmten. Das zuletzt erwähnte Experiment wurde späterhin wiederholt mit einem galvanisch glühend gemachten Platinstreifen, wobei das dem Platinblech auf beiden Seiten anliegende blaue Glimmlicht beim Erglühen des Bleches sich von demselben wie zwei sich öffnende Lippen entfernte.[1])

Hr. Faye hoffte früher, baldigst eine vollständige Ent-

1) Faye, Ann. du bureau de long, 1883. p. 766 u. Rev. sc. 1882. I. Sem. p. 297.

scheidung herbeiführen zu können, indessen sind keine weiteren Versuche zur Veröffentlichung gelangt. Auch die neuesten Publicationen reproduciren nur Früheres, und ist speciell die obige Erklärung des dunkeln Raumes aufrecht erhalten. Luftströmungen über dem erhitzten Platin seien als Ursache der scheinbaren Abstossung ausgeschlossen, da diese nicht nur nach oben, sondern ebenso symmetrisch nach unten hin eintritt. Seitliche, aber aus dem Blech hervortretende Entladungen müssten den Zusammenhang des blauen Lichtes unterbrechen, was nicht der Fall ist. Faye's Erklärung hat wohl kaum viel Anklang gefunden, da ja das hohe Vacuum schwerlich als ein absoluter Isolator aufzufassen ist. Hr. Reitlinger[1]) glaubt, in dem Faye'schen Versuche einen besonderen Fall der von ihm „Electrorepulsion" benannten Erscheinung erblicken zu können. Specielle Experimente zur Controle der Beobachtungen Faye's hat er indessen nicht angestellt, auch sind mir weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht bekannt geworden, obwohl Faye, wie gesagt, seine Behauptungen bis in die neueste Zeit aufrecht erhalten hat. Zur Aufklärung des Sachverhaltes von mir anfangs mehr gelegentlich unternommene Versuche führten mich zu einer Reihe von Untersuchungen, über welche ich mir in dem Folgenden zu berichten erlaube.

Wie Hr. Faye bei seinen späteren Versuchen, bediente ich mich zunächst eines durch einen galvanischen Strom zum Erglühen gebrachten Platinstreifens. Da der französische Forscher eine Wiederholung seiner Versuche in kleinen Gefässen als nicht wünschenswerth erklärt, so nahm ich ein weiteres kugelförmiges Gefäss (Fig. 5), an welches zwei Glasröhren *b* und *c* angeschmolzen waren. Zwei dicke Kupferdrähte *A* und *B* wurden durch Einklemmen in passend an ihnen angebrachte Einschnitte mittelst eines Platinstreifens *p* miteinander verbunden, dann von oben in *b* und *c* eingeführt und festgekittet, hierauf das Gefäss mit der zur Pumpe führende Röhre *a* verschmolzen. Die Längsrichtung des Platins

1) Reitlinger, Wied. Ann. **13.** p. 682 u. 684. 1881.

erhielt ihre Stellung senkrecht zur Verbindungslinie der Electroden. So ermöglichte man nach vorherigem Erweichen des Siegellacks Verschiebungen der Kupferdrähte, und somit Veränderung der Stellung des Platins innerhalb des Kugelgefässes. Zeigte sich dann bei geeigneter Verdünnung zwischen den Electroden ein mehr oder minder compact aussehender Lichtstrahl, und verband man *A* wie *B* durch Klemmen mit den Leitungsdrähten einer geeignet zusammengestellten galvanischen Batterie, die das Platin zum Glühen brachte, so trat die von Faye beobachtete scheinbare Anziehung sofort auf, welche Stellung man dem Blech auch geben mochte, ob über oder unter dem leuchtenden Strahle oder auch seitlich von demselben.[1]) Diese Erscheinung ist also von den Luftströmungen ganz unabhängig, jedenfalls eine Folge der verbesserten Leitungsfähigkeit der Luft durch ihre Erhitzung. Die Anziehung war bei meinen Versuchen stets mit einer Contraction des leuchtenden Strahles verbunden, und bleiben die Erscheinungen bei vermehrter Dichte wesentlich gleich, solange die positive Entladung in Form von Büschellicht stattfand. Beim Auftreten von Funken machte sich ebenfalls die vergrösserte Leitungsfähigkeit des Mediums in der Umgebung des glühenden Bleches geltend, wenn auch die Erscheinungen, wie das wohl leicht erklärlich, nicht so sehr regelmässig ausfielen. Am heissen Platin findet ein Auflösen der Funken in Büschellicht statt, sowohl bei solchen, die zum Bleche selbst gehen, wie auch bei denjenigen, welche in der Nähe desselben vorbeipassiren. Bilden sich in der Kugel Garben von Funken, so concentriren sich oft viele derselben am glühenden Blech; bei Funken, die mit Aureole umgeben waren, begab sich oft nur die letztere zu dem Blech hin. Wurde einer der Kupferdrähte *A* und *B* mit dem negativen Pole des Inductors verbunden, die eine Electrode der Kugel mit dem positiven, und sah man dann eine fast nur punktförmige Spur von Glimmlicht auf dem Bleche unregelmässig hin und her schwirren, so breitete sich dasselbe beim Glühen auf dem Bleche etwas aus und wurde

1) Diese verschiedenen Stellungen erreichte man durch Drehung, welche ein in *a* angebrachtes Schliffstück erlaubte.

auf der am stärksten erhitzten Mitte desselben stabil, woselbst ihm der von der Anode kommende aufgelöste Funke begegnete. Mit dieser Ausbreitung des Glimmlichtes hängt es wohl zusammen, dass die Funken, die von der positiven Electrode des Kugelgefässes zu dem Blech als Kathode hingehen, stärker aufgelöst werden als solche, die von einer negativen Electrode entspringen. Bei zunehmender Verdünnung blieb die Anziehung bestehen, ohne dass indessen etwas der Faye'schen Beobachtung Entsprechendes eingetreten wäre; auch wollten sich in dem Kugelgefäss keine Schichten zeigen, oder höchstens Andeutungen derselben, während Faye ausdrücklich solche erwähnt. Selbst bei starken Verdünnungen, wenn die Annäherung des Fingers bereits starke Abstossung hervorrief, trat beim Glühen durchaus nichts ein, was auf eine Abstossung seitens des erhitzten Bleches hingewiesen hätte. Erst als ich zufällig beim Passiren der Inductorentladungen durch das Kugelgefäss an dem Platinbleche das Auftreten von negativem Lichte, jedenfalls eine Folge seitlicher Entladungen, bemerkte, zeigte sich mir die von Faye angegebene Wirkung des glühenden Bleches auf das Glimmlicht. Man kann das Auftreten des letzteren an dem Bleche, wenn es sich nicht von selbst seigt, leicht dadurch hervorrufen, dass man in die vom Inductor zum Kugelgefäss führende Leitung eine Funkenstrecke einschaltet; oder man verbindet direct einen der Kupferdrähte $A$ und $B$ mit dem negativen Pole des Ruhmkorff. Sowie das Blech heiss wird, gehen in allen diesen Fällen die Glimmlichtschichten $\alpha$ und $\beta$ (Fig. 6), welche über und unter dem Bleche sich zeigen, auseinander (etwa aus der punktirten Stellung in die ausgezogene), und zwar um so stärker, je grösser die Verdünnung des Gases ist, wobei sie eine weissliche Färbung annehmen. Ebenso regelmässig ziehen sich dieselben bei dem Abkühlen des Bleches nach dem Oeffnen des Glühstromes dann allmählich zusammen, indem sie vollständig wieder in ihre vorherige Position zurücktreten.[1]) Ist $p$ mit dem negativen Pole des Inductors verbunden, so wird auf das nicht

1) Diesen Theil des Faye'schen Phänomens hat auch Crookes beobachtet (wie mir indessen erst am Ende meiner Untersuchungen be-

geschichtete positive Licht zwischen $p$ und der Electrode des Gefässes keinerlei bemerkbare Wirkung ausgeübt. Das Verhalten des Glimmlichtes beim Glühen ist wohl auf dieselbe Weise zu erklären, wie die Aufhebung des Leitungswiderstandes einer zum Glühen erhitzten Kathode. Die Hitze erleichtert den Molecülen das Eintreten in jenen eigenthümlichen Zustand, der den Theilchen des Kathodenlichtes zugeschrieben werden muss, und gestattet so der negativen Lichterscheinung, sich über ein weiteres Gebiet als sonst zu erstrecken. Das durch seitliche Entladungen an dem Bleche erregte Kathodenlicht kann sich innerhalb des positiven Lichtes der Inductorentladung bilden, und dann aus demselben förmlich ein Stück herausschneiden, ganz ähnlich dem Faye'schen Phänomen am positiven Lichte. Beruhte letzteres in der That auf dem Auftreten einer solchen Kathode, so wäre die Erscheinung alsdann in der That der Electrorepulsion verwandt, welche sich ja nach Hrn. Goldstein durch das Entstehen einer Kathode bei Annäherung eines Leiters erklärt. Ist das Blech so angebracht, dass die leuchtende Masse dasselbe umgibt, so bildet sich um dieses stets ein dunkler Raum, der gegen die Kathode hin offen ist, als ob das Blech einen Schatten würfe. Dies ist wohl so zu erklären, dass das Platin zu einer von nur sehr mattem Glimmlicht umgebenen Kathode wird, welches die unmittelbare Berührung der positiven Erscheinung mit dem Bleche verhindert und sich gegen das relativ helle positive Licht als dunkler Raum abhebt. Denkt man sich diesen dunklen Raum infolge Erglühens des Bleches erweitert, so hat man vollständig das Faye'sche Phänomen.[1]) Bei meinen Versuchen indessen verringerte sich beim Glühen der Raum stets, wobei sein äusserer Rand weissliche Färbung annimmt. Das Licht zieht sich gleichsam um das Blech zusammen und umfasst es. Nur bei geringen Dichten kam es mir bisweilen

kannt geworden) an einer Spirale, die, im Vacuum befindlich, durch den electrischen Strom zum Glühen gebracht wurde.

1) Aehnlich erklärt sich wohl auch der dunkle Raum, den Rosicky in erhitzten Geissler'schen Röhren beobachtet hat. Wien. Ber. **74.** (10.) p. 477. 1876.

vor, als träte eine sehr unbedeutende Erweiterung ein, ohne dass ich indessen dieselbe sicher zu constatiren vermochte. Das negative Licht an einer Electrode des Gefässes zeigte beim Erglühen nicht die geringste Veränderung, und ebenso erwies sich im hohen Vacuum das blaue, die ganze Kugel erfüllende Licht als vollständig unempfindlich, was auch schon Crookes beobachtet hat. Auch bei den Kathodenstrahlen liess sich keine Ablenkung constatiren. Auf der Glaswand einer Kugel, welche mit einer Aluminiumplatte als Kathode und einem einfachen Aluminiumdraht als Anode versehen war, zeigte sich sehr schön die Abbildung des Platins mit den dasselbe tragenden Kupferdrähten; diese verschob sich aber durchaus nicht, als das Blech zum Glühen gebracht wurde. Hier ist indessen zu beachten, dass das Bild verwischt ist infolge der Verbindung mit der den Glühstrom liefernden Batterie. Bei Aufhebung dieser Communication ist das Bild scharf und bestimmt. Ableitende Berührung der Zuleitungsdrähte *A* und *B* gibt mehr oder minder starkes Verwischen, je nach der Güte der Ableitung und die auf solche Weise bewirkte Abstossung der Kathodenstrahlen scheint dieselbe der Einwirkung des Glühens zu entziehen. Kleine Veränderungen der Abbildung, die sich bei der Herstellung des Glühstromes zeigten, rührten direct von dem Glühstrome her, da sie bei dessen Commutation ihre Richtung ebenfalls umkehrten. Die sämmtlichen in dieser Abhandlung als durch das Glühen hervorgerufen, angegebenen Erscheinungen sind, wie ich hier ein für alle mal bemerken will, von der Richtung des Glühstromes vollständig unabhängig.

Nunmehr suchte ich, da Faye ausdrücklich Schichten erwähnt, die Einwirkung des Glühens auf geschichtetes Licht zu studiren. Wie auch aus G. Wiedemann's[1]) Darstellung der Schichtung in Vacuumröhren zu ersehen, tritt in weiten Gefässen eine solche wohl nur ein, wenn der Luft fremde Substanzen beigemengt sind, insbesondere kohlenwasserstoffhaltige Dämpfe oder Gase.[2]) Es lag nahe, anzunehmen, dass

1) G. Wiedemann, Die Lehre vom Galvanismus und Electromagnetismus. **2.** p. 326. § 963.

2) Nur bei ganz geringen Dichten zeigen sich wolkenförmige, an

bei Faye's Versuchen eine Verunreinigung der Luft stattgefunden; alsdann konnte eine chemische Einwirkung auf die betreffenden, der Luft beigemengten Substanzen die Entstehung des dunkeln Raumes veranlasst haben, oder etwas Aehnliches eingetreten sein, wie bei den neuerdings vielfach genannten Versuchen über die Entstehung eines dunkeln Raumes in staubreicher Luft in der Nähe eines erhitzten Stabes. Es zeigt sich indessen sehr bald, dass auch bei geschichteten Lichterscheinungen in Bezug auf Hrn. Faye's Aufstellungen nichts Neues zu bemerken war, wohl aber machten sich einige merkwürdige Einwirkungen seitens des glühenden Bleches auf die stratificirten Entladungen geltend. Untersucht wurde zu diesem Zwecke Luft mit Terpentinöldampf gemengt, welche sehr schöne feine und scharfe eigenthümlich gekrümmte Schichten liefert, dann feuchte Luft, die blassere und unbestimmtere Strata gab, dann ein einfaches Gas, der Wasserstoff, der sehr schöne, den erstgenannten ähnliche Schichten aufwies; endlich ein zusammengesetztes Gas, die Kohlensäure. Alle diese sehr voneinander verschiedenen Substanzen zeigten im wesentlichen dasselbe Verhalten gegenüber dem glühenden Bleche.

Bei terpentinhaltiger und feuchter Luft, wie bei Wasserstoff, bildeten sich schmale Schichten besonders schön aus, wenn als Kathode eine runde Scheibe von Aluminium diente. Dann reichten die Schichten bis weit über die Mitte der Kugel, während bei zwei einfachen drahtförmigen Aluminiumelectroden sie oft kaum bis dorthin sich erstreckten. Dem Bleche wurde hierbei eine solche Stellung gegeben, dass sich dasselbe in oder nahe über der positiven Lichterscheinung befand. Sobald das Glühen eintrat, wichen die Schichten zur Anode hin zurück, und zwar in sehr merklicher und bestimmter Weise. Oftmals, wenn dieselben anfangs über das Blech hinaus sich eine Strecke zur Kathode hin erstreckten, wurden sie bis hinter dasselbe zurückgeschoben. Nach dem

---

grosse Schichten erinnernde Gebilde, besonders wenn die Electroden in Ansatzröhren angebracht sind. Dann zeigt sich auch eine Andeutung, die gleich zu erwähnende Repulsion.

Aufhören des Glühens rückten alsbald die Schichten bei dem Wasserstoff stets wieder in ihre frühere Stellung vor, sonst trat dies nur dann ein, wenn nicht infolge des Glühens und des Durchganges des Stromes eine merkliche dauernde chemische Zustandsveränderung des Gemisches von Luft und Dämpfen eingetreten war. Besonders stabil sind die Erscheinungen bei Wasserstoff, wie leicht einzusehen; nur bei schlecht getrocknetem Gase zeigten sich Abweichungen, ebenso oft ein eigenthümliches Vorzucken der Schichten, wenn das Blech zur Kathode gemacht wurde. Allerdings, wenn man das Platin sofort nach dem Auspumpen erglühen lässt, so kann man bisweilen eine andauernde Verschiebung der Schichten zur Anode hin beobachten selbst bei dem trockensten Gase. Wartet man aber nach dem Pumpen ein wenig, so sieht man die Schichten allmählich von selbst sich in diejenigen Stellungen begeben, welche sie infolge des Glühens fast momentan einnehmen. Dabei könnte man an eine gewisse Zähigkeit der Schichten denken, welche Veränderungen derselben nur langsam vor sich zu gehen gestattet. Kehrt man bei geschichtetem Lichte und sehr kleiner Dichte die Stromesrichtung um, so zeigt sich bisweilen zuerst homogenes Licht, das sich erst allmählich in Schichten zertheilt. Ist indessen die Verbindung mit der Pumpe so hergestellt, dass keine der Luftbewegung sich entgegenstellende Hindernisse vorhanden sind, so geschieht die Aenderung der Schichten durch das Glühen, wenn der Strom während des Auspumpens hindurchgeht, sehr schnell, bei höheren Dichten fast momentan; bei kleineren ist in wenigen Secunden alles wieder stabil, sodass bei Gasen, die keine chemische Veränderung erleiden, selbst im Falle stundenlangen Durchgehens der Inductorentladungen keine weiteren Verschiebungen der Schichten mehr zu bemerken sind. Passirt der Strom aber beim Auspumpen nicht, so reicht die Lichterscheinung in den ersten Momenten näher an die Kathode heran, als nach einige Zeit andauerndem Durchgang des Stromes. Glühen gibt dann eine dauernde Verschiebung, falls der stabile Zustand noch nicht erreicht war. Langes stromloses Stehen hat zur Folge, dass bei erneutem Passiren der Inductorentladungen wieder das

positive Licht gegen die Kathode hin verlängert erscheint. Die erst allmählich eintretende Erwärmung des Gases ist wohl die Ursache dieser Erscheinung.

Zugleich mit der Verschiebung hebt sich besonders bei höheren Dichten das ganze Schichtensystem zum Platin empor. Damit verbunden ist eine nicht unerhebliche Erweiterung des Schichtenintervalles, besonders direct unter dem Bleche. Wenn die Strata zwischen Blech und Kathode nicht verschwinden, sondern nur verblassen, wie das oft der Fall ist, so sieht man desgleichen auch bei ihnen, wenn auch weniger stark, die Intervallerweiterung; zwischen Anode und Blech ist eine solche dagegen nur wenig vorhanden, an der Anode selbst werden im Gegentheil bei starker Repulsion die Strata merklich zusammengedrängt. Das Zurücktreiben der Schichten zur Anode hin besteht bei den verschiedensten Dichten, nimmt aber bei den höheren sehr ab, sodass man bei einem fein geschichteten Strahle nur noch die Anziehung und die Erweiterung des Intervalles beobachtet. Bei kleinerem Druck ist die Zurückstossung sehr stark, auch wenn nur noch wenige Strata zwischen Blech und Anode sich befinden. Dieselben werden dann oft förmlich in die Anode hineingetrieben, welche Erscheinung übrigens selbst bei sehr reiner Luft zu beobachten ist, wenn sie bei sehr hohen Verdünnungen Spuren von Schichtung zeigt. Dabei treten indessen oft complicirtere Erscheinungen auf, besonders wenn nur zwei bis drei Schichten direct von der Anode zu sehen sind, indem dann dem Zurückweichen ein Vorzucken der Schichten voraufgeht. Solche Reste von Schichten, wenn ich so sagen darf, sind übrigens wenig constant und verschwinden leicht nach einigen Versuchen.

Das Glühen bewirkt neben der Anziehung bei Wasserstoff und bei dampfarmer Luft ein Schmalerwerden der leuchtenden positiven Entladung, wie bei reiner Luft, bei Anwesenheit von viel Terpentindampf tritt scheinbar das Gegentheil ein. Bei dampfreicher Luft bilden nämlich die hellsten mittleren Theile der Schichten ein von der Anode als Spitze ausgehendes kegelförmiges Gebilde, das sich beim Glühen auflöst und einer gleichmässigen Lichtvertheilung

Platz macht. Beim Aufhören des Glühens erscheint der Lichtkegel an der dem Blech abgewandten Seite der positiven Erscheinung aufs Neue und hebt sich allmählich, bis er seine frühere Lage wieder erreicht. Sein der Kathode zugewandtes Ende flackert hin und her, und zeigen die Schichten eine wallende Bewegung.

Ist die Luft so weit rein, dass bei grösseren Dichten keine Schichten zu sehen sind, so treten diese beim Glühen in der Nähe des Platins sofort deutlich auf. Ueberhaupt beobachtet man, auch bei den übrigen, Schichten liefernden Gasen die Zerlegung unter den obwaltenden Dichten homogener Lichtmassen in Strata bei der Einwirkung grosser Hitze, wobei indessen schon dunkle Rothgluth ausreicht. Bei ganz reiner Luft tritt jedoch keine Spur von Schichtung infolge des Glühens ein; hierzu ist eine wenn auch nur sehr geringe Beimengung zur Luft unerlässlich, doch kann dieselbe so klein sein, dass sie allein keine wahrnehmbare Stratification hervorruft. Bei allen diesen Versuchen stellte es sich als wesentlich gleichgültig heraus, ob das Blech direct über oder noch in dem Lichte sich befindet.

Ist die Kugel mit einem Schichten liefernden Gase gefüllt, und hat man einen der Kupferdrähte *A* und *B* mit dem negativen Pole des Inductors verbunden, so sieht man deutlich die Erweiterung des dunkeln Raumes, und werden die zwischen Blech und Anode auftretenden Schichten heftig zurückgetrieben. Entsteht das negative Glimmlicht am Platin infolge von seitlichen Entladungen, so schneidet der verbreitete dunkle Raum in die Schichten ein, ohne dieselben zu neigen oder zu krümmen. Ebendasselbe bemerkt man, wenn man in einem Kugelgefäss zwei je von einem Inductionsapparat herrührende Ströme sich kreuzen lässt, von denen der eine zwischen zwei Electroden, *a* und *b* (Fig. 7), der andere zwischen dem Blech und einer Electrode *c* übergeht. Da auch hier der dunkle Raum wieder einen Ausschnitt in die Schichten, welche die von *a* nach *b* gehenden Entladungen hervorriefen, machte, ohne sonstige Veränderung derselben, so weist dies auf eine zeitliche Nachwirkung des Glühens hin, da eine zeitliche Coïncidenz beider von einer

der unabhängigen Entladungen wohl nur zufällig stattfinden kann. Das Verhalten sehr stark verdünnter Gase dem Glühen gegenüber, ebenso wie das des Glimmlichtes an einer Kugelelectrode, ist ganz wie früher.

Die Kohlensäure, welche in dem Kugelgefässe bei kleinen Dichten grosse Schichten gab, zeigte die soeben beschriebenen Erscheinungen der Anziehung, Intervallerweiterung und Repulsion. Letztere tritt besonders energisch ein bei stärkerer Verdünnung, wenn man nur zwei wolkige grosse Schichten vor der Anode bemerkt, wobei aber, und dies scheint der Kohlensäure eigenthümlich zu sein, das positive Licht verblasst, ja fast unsichtbar wird, indem es gleichzeitig schwach röthliches Aussehen zeigt, während das Glimmlicht eine entschieden blauere Färbung annimmt, ohne dass indessen die dunkle Kathodenschicht ihre Ausdehnung ändert. Bei höheren Dichten ist dies Phänomen wenig merklich, erst wenn das negative Glimmlicht die scheibenförmige Electrode ganz bedeckte, begann es sich deutlich zu zeigen. Die Veränderungen des positiven wie des negativen Lichtes verlieren sich nach dem Aufhören des Glühens allmählich wieder, dabei gehen auch die zurückgestossenen Schichten aufs Neue etwas vor, ohne indess ihren alten Platz völlig wieder zu erreichen. Es treten hier dauernde Verschiebungen ein, ohne dass ein ähnlicher Grund wie früher sich hätte auffinden lassen. Diese Erscheinung des Verblassens ist keineswegs Folge der Blendung durch das leuchtende Platin, da, wenn man die Augen durch Schliessen und Abwenden während des Glühens empfindlich erhält, sich ganz dasselbe zeigt. Auch etwaige Erwärmung der Glaswände beim Glühen und dadurch bewirktes Loslösen von Lufttheilchen ist nicht zur Erklärung herbeizuziehen, da selbst ungleich stärkeres Erhitzen mit einem Bunsen'schen Brenner durchaus nichts Aehnliches zur Folge hatte.

Einige Bemerkungen über die Versuchsanordnung seien mir noch gestattet. Zur Mischung der Luft mit Terpentindampf diente folgender Apparat: In dem erweiterten Theile der Glasröhre *ef* (Fig. 8) befand sich etwas Terpentinöl, dessen Dämpfe nach vorherigem Oeffnen des Hahnes *g* in

das entleerte Kugelgefäss treten konnten. Die Dichte derselben liess sich durch Abkühlung des erweiterten Theiles von *ef* einigermassen variiren.

Der Wasserstoff wurde electrolytisch nach Bunsen's Angabe entwickelt und mit Schwefelsäure- und Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet. Ob die schönen Schichten, welche er auch in weiten Gefässen zeigt, von Spuren fremder Beimischungen herrühren, wie Schuster zu vermuthen scheint, ist meines Wissens nicht entschieden.

Die Kohlensäure wurde aus reinem Marmor und Salzsäure entwickelt, in doppeltkohlensaures Natron enthaltendem Wasser gewaschen und sorgfältig getrocknet. Bei allen genaueren Versuchen wurden die Gase mindestens acht Stunden lang über Phosphorsäureanhydrid in einer beiderseits mit Hähnen verschliessbaren Trockenröhre stehen gelassen.

Da in den besprochenen Beobachtungen nur eine theilweise Reproduction des Faye'schen Phänomens zu finden war, habe ich seinen oben angeführten Versuch direct mit einem nach seinen Angaben construirten Apparat wiederholt (Fig. 9). Zum Aufkitten der Glasglocke auf den kupfernen Conus, über dessen abgestumpfter Spitze mit Hartloth ein rundes Platinblech gelöthet worden, wurde Siegellack verwendet und die Kittstelle beim Erhitzen des Platins mittelst einer Gebläselampe mit Eis und Salz gekühlt. Bei gehöriger Verdünnung neigte sich der zwischen den Electrodenkugeln sich bildende Lichtstrom zum heissen Bleche hin, das indessen von einer sehr deutlich sichtbaren, etwa 2 mm hohen Kuppe umgeben blieb. Diese Kuppe schien einen Theil des Lichtes geradezu auszuschneiden, was sich besonders schön bei entweder von vornherein vorhandenen oder bei zunehmender Hitze erst entstehenden Schichten wahrnehmen liess. Entfernte sich bei eintretender Abkühlung die Lichtmasse wieder von dem Platin, so sah man die Kuppe sich vergrössern, und blieb dieselbe, wenn auch weniger deutlich, sichtbar bis zu vollendeter Abkühlung als ein Ausschnitt in einem gegen das Blech hin sich erstreckenden Fortsatz des Lichtes bestehen. Umgekehrt verhält sich die Erscheinung beim Erhitzen. Auch bei diesem Experimente dringt

also das Licht in den dunkeln Kathodenraum ein, wenn das Blech erglüht, ohne indessen dasselbe vollständig zu erreichen. Da die dunkele Kuppe sich aber gegen das helle angezogene Licht stark abhebt, so ist der dunkle Raum während des Glühens viel besser sichtbar, als vorher oder während der Abkühlung. Die Erscheinung ist demnach im vollständigen Einklange mit unseren obigen Beobachtungen. Diese Untersuchung ergänzt unsere früheren auch in der Weise, dass sie dieselben Erscheinungen zeigte wie jene, ohne dass ein galvanischer Strom das Platin passirt, von dem aus unter Umständen beim Glühen des Bleches Entladungen in das verdünnte Gas übergehen könnten.

In engeren Räumen von den Dimensionen der gebräuchlichen Vacuumröhren zeigen sich auch bei möglichst gereinigter Luft Schichten. Um deren Verhalten dem glühenden Bleche gegenüber zu studiren, diente ein Apparat, wie Fig. 11 ihn zeigt. Das Blech befand sich in dem kugelförmig erweiterten Raume *A*, ziemlich nahe der einen der Electroden, die Kupferdrähte wurden für vorläufige Versuche einfach mit Siegellack in die Glasröhren *a* und *b* eingekittet. Da aus bekannten Gründen bei sehr hohen Verdünnungen eine Verkittung sehr nachtheilig ist, so wurden die Glasröhren *a* und *b* (Fig. 10) nach Anbringung einer Biegung, um den das Platin tragenden Kupferdrähten eine Stütze zu gewähren (siehe bei *c* und *d*, Fig. 11), auf geeignet lange Glasröhren aufgeschmolzen, die unten je in ein Glasgefäss *C* und *D* so eingeschmolzen waren, dass sie bis fast auf dessen Boden reichten. In die seitlichen Röhren *g* und *h* waren dicke Kupferdrähte als Stromzuleiter eingekittet. Durch ein T-Rohr mit Hahn *i* konnte man *C* und *D* entweder mit der atmosphärischen Luft oder einem Gaszuleitungsapparate in Verbindung setzen. Die beiden Gefässe *C* und *D* dienten zur Aufnahme von Quecksilber, das beim Evacuiren in den langen Röhren bis über die Stellen *c* und *d* emporstieg, sodass ein electrischer Strom durch die Kupferdrähte *g* und *h* und die langen Quecksilbersäulen zu dem Platinbleche gelangen konnte. Auch wurde die schädliche Kittung in der Weise, wie dies Fig. 11 angibt, vermieden. Die Röhren *a*

und *b* trugen unten je ein Glasgefäss *e* und *f*, in welche fast bis zum Boden reichende Glasröhren *c* und *d* eingeschmolzen waren, in die man als Stromzuleiter dienende dicke Kupferdrähte *g* und *h* einkittete. Enthielten *e* und *f* etwas Quecksilber, so vermittelte dieses die Leitung zwischen *g* und *h* und den das Blech tragenden Drähten, während der Siegellack vollständig von den Entladungsräumen abgeschlossen war. Will man längere Zeit in einem reinen Vacuum arbeiten, so ist indessen die erstere Anordnung vorzuziehen. Bei besonders sorgfältigen Versuchen liess ich die Luft durch Baumwolle filtriren, dann einen Kaliapparat, ein Schwefelsäuregefäss und zwei mit Schwefelsäure angefeuchtete Glasperlen enthaltende U-Röhren passiren und endlich in eine mit Hähnen verschliessbare Phosphorsäureröhre treten, in der sie mindestens zehn bis zwölf Stunden verweilte. Die Hähne wurden mit einem Gemenge von Vaseline und Wachs gedichtet.[1]) Es gelang mir indes bei alledem nicht, die letzten Reste der grünen Wasserstofflinie zu vertreiben, wie dies bei der Kohlensäure der Fall gewesen.[2]) Selbst als man noch eine Hartglasröhre in das Trockensystem einfügte, die theilweise mit Spiralen aus ganz dünnem Platindraht vollgestopft war, und die durch untergesetzte Brenner zum Glühen erhitzt wurden, um so eine Verbrennung etwaiger wasserstoffhaltiger Substanzen zu erzielen, änderte sich der Sachverhalt nicht. Erst nach längerem Durchgang des Stromes im hohen Vacuum verschwand die grüne Linie, trat aber sofort wieder auf, wenn neue Luft aus dem Trockensysteme in die Spectralröhre eingelassen wurde, sodass also entschieden Spuren von Wasserstoff mit der Luft in den leeren Raum eingeführt wurden. Ich hatte zunächst die Reinheit der Luft von Wasserstoff angestrebt, um mich davon überzeugen zu können, ob nicht etwa occludirter Wasserstoff beim Glühen aus dem Platin in das Vacuum übertreten würde, es liess sich indes keine Verstärkung der F-Linie wahrnehmen, wenn das Blech im reinen Vacuum mehrfach ausgeglüht worden. Hatte man unter solchen Bedingungen, wie oben angegeben, die grüne Linie zum Ver-

1) Siehe Röntgen, Wied. Ann. **23.** p. 27 u. ff. 1884.
2) K. Wesendonck, Wied. Ann. **17.** p. 458. 1882.

schwinden gebracht, so zeigte sie sich auch beim Glühen nicht wieder, und trat auch sonst eine spectralanalytisch beobachtbare Verunreinigung des Vacuums nicht ein. Bemerken will ich noch, dass bei aller Sorgfalt bei sehr geringen Dichten sich noch immer Spuren der Kohlenoxydbanden zeigten, was indessen wohl zu erwarten gewesen.

Die Schichten, welche von reiner Luft gegeben werden, erwiesen sich dem Erglühen des Platins gegenüber in unverkennbarer Weise als empfindlich. Besonders zeigte sich dies, wenn die dem Platinbleche nahegelegene Electrode $\alpha$ (Fig. 11) zur Anode gemacht wurde, und sich vor derselben bei gehöriger Evacuation zwei bis drei grosse Schichten befanden, von denen die letzte mehr oder weniger in den leeren Kugelraum hineinragte. Schon bei feinen Schichten zeigte sich ein Einfluss, der allmählich zunahm, bei gewissen grossen Schichten sein Maximum erreichte und dann mit weiterer Verdünnung wieder abnahm. Die Phänomene zeigten sich indes nicht mit derselben Regelmässigkeit, wie bei den in weiten Röhren angestellten Versuchen. Das Glühen veranlasste nämlich zwei einander entgegengesetzte Bewegungen. Die Verbindung mit der Pumpe blieb dabei stets vollständig hergestellt, um Druckveränderungen in der Geissler'schen Röhre thunlichst zu vermeiden. Bei öfteren Beobachtungen zeigte sich indessen doch eine gewisse Verschiebung als die hauptsächlich eintretende, der gegenüber sich die entgegengesetzte Bewegung nur mehr als ein Zucken geltend machte. Bei einer Röhre, wie in Fig. 11 abgebildet, erwies sich als Hauptbewegung der vor der Anode befindlichen Schichten, wir wollen dieselben mit $\gamma$, $\delta$, $\varepsilon$ bezeichnen, eine solche gegen den Kugelraum hin. Bisweilen trat auch noch eine allerdings viel schwächere Verschiebung in demselben Sinne der jenseits des letzteren gelegenen Strata auf. $\gamma$, $\delta$, $\varepsilon$ wurden bei günstiger Dichte unter merklicher Verschiebung auch gegen das glühende Blech hin convexer, dabei schärfer, und die dunkeln Zwischenräume breiter. Die wolkige Lichtmasse in der Umgebung des Bleches selbst, die wiederum von diesem durch einen dunkeln Raum getrennt blieb, erlitt beim Erglühen nur unbedeutende Veränderungen. Oftmals trat ein

Zucken in der der Hauptbewegung entgegengesetzten Richtung ein, bisweilen dominirte sogar die Nebenverschiebung, indem die Schichten dauernd in ihrem Sinne verrückt blieben. Bei kurz nacheinander wiederholten Versuchen oder nach längerem Stehenlassen änderte sich manchmal das Verhalten der Schichten. Im ersten Falle verschwand das veränderte Verhalten, nachdem das Glühen einige Zeit ausgesetzt gewesen, auch wohl der Inductionsstrom zeitweise umgekehrt war. Anderemal schien es, als müssten die Schichten erst durch wiederholtes Glühen zu ihrem normalen Verhalten gebracht werden. Wurde die dem Blech naheliegende Electrode $a$ zur Kathode gemacht[1]), so zeigte das negative Licht keine Beeinflussung. Die hinter der Kugel stehenden Schichten zuckten vor oder verschoben sich auch wohl dauernd zum Blech hin. Bei starken Bewegungen waren diese bis zur Anode hin bemerkbar. Die Hauptbewegung ergab sich als übereinstimmend mit derjenigen Verschiebung, welche bei ableitender Berührung der Drähte $g$ und $h$, welche vorher ausser Verbindung mit der Batterie gesetzt waren, sich zeigte. Da das Platinblech infolge seitlicher Entladungen zu einer Kathode wird, die beim ableitenden Berühren, wie beim Glühen verstärkt auftritt, so ist eine ähnliche Wirkung in beiden Fällen wohl erklärlich. Eine solche Uebereinstimmung kann man auch bei höheren Verdünnungen bemerken, indem das blaue homogene Vacuumlicht eine gleichartige Abstossung, etwa eine Depression erleidet, beim Berühren wie beim Glühen. Um dies zu beobachten, muss man indessen darauf sehen, dass in der That bei der Berührung die Wirkung auf das Licht nur von dem Bleche ausgeht, nicht etwa die berührende Hand oder der berührende leitende Körper selbst eine directe Wirkung hervorrufen, wie dies bei der in Fig. $12_a$ angegebenen Handhaltung der Fall ist, während bei Fig. $12_b$ die reine Wirkung des Bleches sich zeigt. Auch wird das Licht bei Verbindung mit der Glühbatterie oft schon so stark der Glaswand zu-

1) Ich werde in der Folge mit „$n\,A$“ und „$n\,K$“ („nahe Anode“, „nahe Kathode“) bezeichnen, dass die dem Bleche naheliegende Electrode $a$ Anode, Kathode ist. Eine entsprechende Bedeutung sollen „$f\,A$“ und „$f\,K$“ haben.

gedrängt, dass dann keine merkliche Abstossung beim Glühen mehr eintreten kann. Sonst ist eine besondere Wirkung auf das Vacuumlicht ebensowenig zu constatiren, wie bei früheren Versuchen. Bei grösseren Dichten verursacht das Glühen ein Auflösen der homogenen Lichtmasse in Schichten, und ebenso[1]) beobachtete man das Eindringen des positiven Lichtes in den erhitzten Raum um das Blech herum. Selbst wenn an dem Platin sich bei Berührung oder Verbindnng mit der Batterie unter Erweiterung des vorhandenen dunkeln Raumes Kathodenlicht zeigte, beobachtete man beim Erglühen zwar im ersten Moment ein Auseinandergehen des blauen Lichtes, dann aber drang sofort das positive Licht ein, und zwar bei sehr geringen Dichten, bei denen bereits die Schichtung dem Verschwinden nahe war. In einem solchen Falle zeigte sich bei Umkehrung des Inductorstromes homogenes Licht, und nun trat das Auseinandertreiben des negativen Lichtes am Bleche ungestört ein; um das Platin herum zeigte sich deutlich der erweiterte dunkle Kathodenraum. Aehnlich, nur schwächer, wirkte auch Berührung.

Die der Hauptbewegung entgegengesetzte erklärt sich wohl direct aus dem veränderten Zustande des Mediums, womit wir auch bei der Erklärung unserer früheren Versuche mit geschichteten Entladungen in weiten Gefässen zu rechnen haben werden. Die Richtung der Nebenverschiebung stimmt überein mit der jener Schichtenbewegungen, welche dem Einfluss der Verdünnung ihre Entstehung verdanken. Diese Wirkung kann aber im allgemeinen nur im ersten Moment als Zucken zur Geltung gelangen, da alsdann der Einfluss der an dem Platin sich bildenden Kathode die Oberhand gewinnt. Oftmals beobachtete man übrigens auch ein Zertheilen der Schichten und ein Auftreten matterer Zwischenschichten beim Glühen wie beim Berühren.

Die hier gegebenen Resultate habe ich einer Controle unterworfen, indem ich sehr sorgfältig getrocknete und ge-

1) Wie bei den Versuchen in weiten Gefässen, schien in einzelnen Fällen in der That eine Erweiterung des dunkeln Raumes beim Glühen einzutreten, doch konnte ich die Erscheinung nicht mit Sicherheit reproduciren.

reinigte Luft, ausserdem Wasserstoff und Kohlensäure in den Fig. 10 dargestellten, mit den langen Quecksilberzuleitern versehenen Apparat brachte. Vor dem Eintreten der Gase wurde der Apparat sorgfältigst ausgetrocknet, jedes Abfangen von Luftblasen beim Aufsteigen des völlig trockenen Quecksilbers in den langen Röhren vermieden. Jetzt zeigte sich die Hauptrichtung bei $nA$ als ein Zurücktreiben vom Bleche weg bei den vor der Anode liegenden Schichten, dabei häufig mit vorhergehendem Vorzucken gegen das Blech hin verbunden. Die Schichten zwischen Capillare und kugelförmigem Gefäss liessen eine Verschiebung zumeist nicht deutlich erkennen. Bisweilen trat eine schwache gegen das Blech hin auf. Bei $nK$ zeigte sich wiederum vollständige Indifferenz des Glimmlichtes, aber starkes Vorzucken der zwischen Blech und Capillare gelegenen Schichten, manchmal mit darauffolgender während des Glühens andauernder Repulsion über die Ruhelage hinaus. Anderemal dagegen blieben die Schichten in vorgeschobener Lage, in die sie indessen bisweilen erst nach vorherigem momentanen Zurückweichen gelangen. Auch hier stimmte die Hauptrichtung der Bewegung mit der Verschiebung infolge von Berührung im allgemeinen überein. Auch das oben erwähnte Vorzucken bei $nK$ findet sich wieder. Leider ist der Effect der Berührung ein sehr variabler; schon das Anfühlen der kupfernen Zuleitungsdrähte zum Quecksilber lässt deutlich erkennen, dass die auf das Blech ausgeübte Einwirkung unter scheinbar gleichen Umständen sich in sehr verschiedenem Grade bemerklich macht. Die Lage des Bleches innerhalb der Röhren, die Masse des Zuleitungsapparates und dessen Stellung, der Gang des dem Ruhmkorff zugehörigen Unterbrechers und dergleichen Dinge mehr scheinen erheblichen Einfluss auf die Wirkung der Berührung zu haben, sodass dieselbe manchmal schon innerhalb kurzer Zeit verschwindet oder sogar sich umkehrt. Es bedürfte zahlreicher Versuche unter mannigfacher Variation der mitwirkenden Bedingungen, um genau den Einfluss einer jeden einzelnen feststellen zu können. Im ganzen ist indessen das Ergebniss meiner Versuche vollständig in dem

Sinne einer Bestätigung der oben angegebenen Erklärung. Auch Wasserstoff und Kohlensäure lieferten dasselbe Resultat. Bei ersterem beobachtet man oft sehr schön das Zerlegen grosser tellerförmiger Schichten in Doppelschichten, die durch einen schmalen Streifen voneinander getrennt sind. Bei letzterer traten unter dem Einflusse des Glühens sehr starke Bewegungen ein, auch zeigten sich in der Nähe des heissen Bleches die schon früher in weiten Gefässen gefundenen Aenderungen des positiven und negativen Lichtes aufs neue.

Als ich mit der Evacuation bis zum Verschwinden des Lichtes fortfuhr, was mir bei einer Röhre wie in Fig. 11 zuerst bei $nK$ gelang, während bei der Umkehrung der Strom noch passirte, erschien beim Glühen das Licht aufs neue, und zwar mit naher Kathode, wie vor dem Verschwinden, verlor sich indes allmählich wieder, wenn das Blech erkaltete. Derselbe Erfolg trat bei Wiederholung des Versuches regelmässig ein, ohne dauernd den Zustand des Vacuums zu verändern, als ob die Erwärmung eines zwischen den Electroden gelegenen Theiles der Vacuumröhre die Leitungsfähigkeit des entleerten Raumes zu erhöhen vermöchte. Diese Erscheinung schien mir von Interesse in Betreff der Frage, ob der Widerstand eines Vacuums nur direct an der Kathode selbst oder vielmehr auf einer weiteren Strecke zu suchen sei. Da die eben erwähnte Spectralröhre bald untauglich wurde, so benutzte ich zu den weiteren Versuchen den Apparat mit den langen Quecksilberzuleitern. Ich untersuchte die Wirkung des Glühens nicht nur bei solchen Verdünnungen, die dem Strome ein Passiren nicht mehr gestatteten, sondern ich brachte das Licht in der Geissler'schen Röhre auch durch Verbindung ihrer Electroden mit einem Funkenmikrometer zum Verschwinden. Bei ungenügend vollkommenen Vacua (wahrscheinlich nicht hinreichender Entfernung aller Feuchtigkeit) trat mit dem Glühen eine auch noch nach dem Erkalten andauernde Lichterscheinung auf; war aber jener Uebelstand gehoben, so leuchtet und verdunkelt sich die Röhre zugleich mit dem Entstehen und Vergehen des Glühens oder doch in unmittelbarer Folge davon; denn das

Eintreten und Aufhören der Inductorentladungen war in Bezug auf das Tempo nicht immer ganz gleichmässig. Mussten die Kugeln des Funkenmikrometers, damit das Glühen verschwand, beinahe bis zur Berührung gebracht werden, so war die Wirkung des Glühens noch nicht zu bemerken. Erst bei dem einigen Millimetern Abstand entsprechenden Widerstande des Vacuums trat eine solche unverkennbar hervor. Dabei war es gleichgültig, ob die Kathode oder die Anode sich in der Nähe des Bleches befand. Durch sorgfältiges Erhitzen des Kugelraumes mit einem Bunsen'schen Brenner konnten ähnliche Effecte in Bezug auf das Eintreten oder Verschwinden der Entladungen erzielt werden. Aber in Fällen, wo eine sehr starke Erhitzung mit der Flamme sich als ganz und gar ohne Einfluss erwies, zeigte sich das Erglühen noch als wirksam. Die schwache Erwärmung des Glases durch das heisse Platin konnte demnach jedenfalls nicht die Ursache des Phänomens gewesen sein. Je besser indessen das Vacuum wurde, um so geringer stellte sich der Einfluss der Incandescenz heraus, ja er hörte schliesslich ganz auf. Das möglichst gut hergestellte Vacuum, auch wenn die Verdünnung noch nicht so weit gediehen war, dass ohne Einschaltung eines Funkenmikrometers das Licht verschwand, zeigte sich als vollkommen indifferent. Häufig ereignete es sich, dass der Strom in der einen Richtung die Röhre leichter passirte, als in der anderen, wobei die eine Electrode wohl mehr von den occludirten Gasen befreit oder ihre Glashülle weniger angegriffen gewesen sein mag, oder ein sonstiger mehr von den augenblicklichen Verhältnissen abhängiger Unterschied sich geltend machte. Denn je nach Umständen ist bei einer und derselben Röhre nicht stets dieselbe Richtung die bevorzugte, auch war es ganz gleichgültig, ob $nA$ oder $nK$ vorhanden. In solchen Fällen konnte es sich dann sehr wohl ereignen, dass beim Passiren der Entladungen in der einen Richtung sich das Glühen oft als ganz und gar unwirksam erwies, während bei Umkehrung des Inductorstromes das vollständige Gegentheil eintrat. Bei $nK$ trat sogar einmal der sehr merkwürdige Fall ein, dass das Glühen den Widerstand nicht nur nicht verminderte, sondern sogar

merklich erhöhte, was ich zu wiederholten malen deutlich beobachten konnte. Indessen zeigte sich dies späterhin nicht wieder, auch trat dies merkwürdige Verhalten bei $nA$ nicht ein, woselbst ich nur Indifferenz zu constatiren vermochte. Dass letztere bei gutem Vacuum sich einstellt, bestätigte sich immer wieder. Bringt man die Kugeln des Funkenmikrometers in eine kleinere Entfernung voneinander, als das Verdunkeln der Geissler'schen Röhre erfordert, so hört die Einwirkung des Glühens sehr bald auf sich zu zeigen, die Schwächung des Widerstandes ist daher überhaupt keine bedeutende. Bei der Röhre (Fig. 11) verschwand bei Berührung der Zuleitungsdrähte das bei entsprechender Verdünnung nur noch zuckend auftretende Licht vollständig. Die Ableitung des Platins hatte dieselbe Wirkung, wie Berührung der Glaswand. Bei dem Apparate mit den langen Quecksilberzuleitern trat im Gegentheil eine Verbesserung der Leitung ein. Wenn gleichzeitig der Strom sowohl die Röhre passirte, als auch Funken zwischen den Kugeln übersprangen, so nahmen letztere beim Berühren an Zahl bedeutend ab, wie bei dem Glühen. Dabei mag ein Losreissen von dem Blech adhärirenden Theilchen, vielleicht auch ein Zerstäuben desselben oder ein Zersetzen des das Blech umgebenden Mediums, beim Glühen möglicherweise auch noch eine directe Verbesserung der Leitung die genannten Effecte bewirken, welche Einflüsse beim thunlichst vollkommen gereinigten Vacuum nicht mehr in genügendem Masse einzutreten oder wenigstens sich nicht mehr geltend zu machen im Stande sind.

Die früher in weiten Gefässen gefundenen Veränderungen der Schichten, welche schon bei viel höheren Dichten auftraten, bedürfen einer anderweitigen Erklärung, als der durch Electrorepulsion, da letztere bei den Drucken, welche in weiten Gefässen die Erscheinungen auftreten lassen, kaum zur Geltung kommen kann. Spuren einer solchen erwiesen sich ausserdem als der Glühwirkung entgegengesetzt.

Die Veränderungen der Schichten infolge des Erglühens des Bleches sind ähnlich denjenigen, welche sich beim Verdünnen zeigen; auch hier tritt mit abnehmender Dichte ein Zurückweichen der Schichten von der Kathode

mit gleichzeitiger Intervallerweiterung ein. Sehr nahe liegt es daher, wie auch schon Rosicky seine Erscheinungen gedeutet, in der grossen Verdünnung des das Blech umgebenden Mediums infolge der starken Erhitzung, die Ursache der betreffenden Phänomene zu erblicken. Die Contraction des positiven Lichtes an Stelle der Ausdehnung bei der Evacuation folgt leicht aus der verbesserten Leitungsfähigkeit der unmittelbaren Umgebung des Bleches. Wir sahen auch bereits früher die Schichten unter Einwirken des Glühens plötzlich an dieselben Stellen rücken, die sie von selbst allmählich einnehmen. Die verfrühte Schichtenbildung in der Nähe des glühenden Bleches bei einem homogenen Strahle, der bei kleineren Dichten Stratification erkennen lassen würde, steht ebenfalls damit im Einklange. Wenn wir E. Wiedemann's Theorie der Schichtenbildung annehmen, würde die Erweiterung der dunkeln Intervalle aufzufassen sein ähnlich wie die Vergrösserung des Knotenabstandes in einem erwärmten Theile einer Orgelpfeife. Indessen ist doch auffallend, selbst bei starken Verschiebungen der Schichten, die eine bedeutende Zunahme des dunkeln Raumes zwischen positiver und negativer Lichterscheinung zur Folge hat, dass dennoch keinerlei Veränderungen des Glimmlichtes sich zeigen, wie solche bei Verschiebung der Schichten durch Verdünnung eintreten. Ausserdem aber trat Schichtung an dem heissen Platin auch dann ein, wenn Verdünnung eine solche kaum mehr zeigte, indem nur bei sehr starker Evacuation noch Andeutung von Stratification sich ergab. Aber solchen grossen Strata entsprechen diejenigen an dem Bleche keineswegs, sondern vielmehr solchen, wie sie bei viel geringeren Verdünnungen auftreten. Es ist schwierig einzusehen, wie in diesem Falle nach Hrn. E. Wiedemann's Theorie eine Schichtenbildung eintreten konnte, da doch das leuchtende Mittel, sozusagen, gar nicht auf eine solche vorbereitet erschien. Wenn wir aber, wie Hr. Schuster dies neuerdings wieder thut[1]), die Schichtenbildung durch ein Zerlegen der Molecüle bedingt ansehen, so ist leicht ersichtlich, dass

1) Schuster, Nat. **30.** p. 230. 1884.

das Glühen auf dieselbe in hohem Maasse fördernd einzuwirken vermag. Wenn das Blech Kathode des Inductors ist, so sieht man bei reiner Luft infolge des Erglühens kein Zurückweichen des positiven Lichtes, ein sehr starkes aber, wenn letzteres geschichtet ist. Bei zunehmender Verdünnung aber retiriren sowohl Schichten, wie homogenes Licht. Wenn es zersetzte Theilchen sind, die den dunkeln Raum bilden, so kann es leicht kommen, dass die vom Blech abgeschleuderten dissociirten Molecüle einen vergrösserten dunkeln Raum bilden, und daher die Schichten erst in grösserer Entfernung auftreten können, und ähnlich kann man sich die Intervallerweiterung vielleicht einigermassen erklären. Fehlen die Bedingungen zu einer zureichenden Zerlegung, wie bei reiner Luft, so kann sich selbstverständlich eine so ausgedehnte Einwirkung des Glühens nicht zeigen, diese bleibt vielmehr auf das Kathodenlicht beschränkt. Das eigenthümliche Verhalten der Kohlensäure bin ich momentan nicht im Stande zu erklären. Es liegt nahe, an Zersetzungen und Neubildungen unter Einfluss der Glühhitze innerhalb des verdünnten Gases zu denken. Leider war die Helligkeit der betreffenden Partieen in den beschriebenen Versuchen zu gering, um mit dem Spectroskop eine Entscheidung herbeiführen zu können. Auf Rechnung der Verdünnung ist die Erscheinung nicht zu setzen, da beim Evacuiren das Glimmlicht weisslicher, nicht aber bläulicher wird, wie in unserem Falle. Ebenso ist die Veränderung zu augenscheinlich, um sie etwa organischen oder sonstigen Beimengungen der Kohlensäure zuschreiben zu können. Bei Controlversuchen war dafür gesorgt, dass die Salzsäure wie die frisch entwickelte Kohlensäure, bevor sie gewaschen, mit keinerlei zersetzbaren Substanzen in Berührung gerathen konnte.

Dass die beschriebene Beeinflussung der Schichten nicht etwa durch eine directe magnetische Wirkung des Glühstromes bedingt war, ergab sich, abgesehen davon, dass dessen Richtung vollständig gleichgültig war, aus Versuchen, bei denen an Stelle von $A$ und $B$ und $p$ einfach ein Bügel aus Kupferdraht gebracht worden war. Es zeigten sich alsdann keinerlei Verschiebungen der Schichten, wie sie das Glühen zur Folge hatte.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind fast alle im physikalischen Institut der Universität zu Berlin angestellt worden, und fühle ich mich gedrungen, Hrn. Geheimrath v. Helmholtz hiermit meinen besondersten Dank für seine mir vielfach gewährte Unterstützung auszusprechen.

Berlin, den 23. Juli 1885.

---

## IX. *Ueber die Diffusion der Fettsäuren und Fettalkohole in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure; von A. Winkelmann.*

Vor kurzem habe ich die Diffusion der Dämpfe homologer Ester untersucht[1]) und gelangte hierbei zu Resultaten, welche es wünschenswerth erscheinen liessen, die Untersuchung nach einer bestimmten Richtung auszudehnen.

Aus der Beziehung, welche die molecularen Weglängen der untersuchten Dämpfe zu einander zeigten, liess sich ableiten, dass die Gestalt der Molecüle jedenfalls keine kugelförmige sei, dass vielmehr die Atome wahrscheinlich plattenförmig in dem Molecül angeordnet sind. Berechnet man nämlich die reciproken Werthe der Weglängen $(1/l)$ und der dritten Potenzen der Quadratwurzeln aus denselben $(1/l)^{3/2}$, so ergaben sich für die homologen Ester folgende Werthe:

| | $\left(\frac{1}{l}\right).10^{-4}$ | Diff. | $\left(\frac{1}{l}\right)^{3/2}.10^{-7}$ | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| $C_3H_6O_2$ . . . | 45,3 | | 30,5 | |
| | | 10,0 | | 10,5 |
| $C_4H_8O_2$ . . . | 55,3 | | 41,0 | |
| | | 10,3 | | 11,8 |
| $C_5H_{10}O_2$ . . . | 65,6 | | 53,2 | |
| | | 9,6 | | 12,0 |
| $C_6H_{12}O_2$ . . . | 75,2 | | 65,2 | |
| | | 9,8 | | 11,8 |
| $C_7H_{14}O_2$ . . . | 84,0 | | 77,0 | |
| | | 11,2 | | 15,9 |
| $C_8H_{16}O_2$ . . . | 95,2 | | 92,9 | |
| | | 10,3 | | 15,4 |
| $C_9H_{18}O_2$ . . . | 105,5 | | 108,3 | |

Die erste Reihe für $(1/l)$ zeigt nahezu constante Differenzen. Da der Querschnitt der Molecularsphäre umgekehrt

1) Winkelmann, Wied. Ann. **23.** p. 203. 1884.

proportional der Weglänge ist, so folgt hieraus, dass für jeden Zuwachs von $CH_2$ der Querschnitt der Molecularsphäre sehr nahe um eine constante Grösse zunimmt.

Die zweite Reihe zeigt Differenzen, welche mit wachsendem Moleculargewicht zunehmen; indessen sind die Unterschiede nicht so gross, dass sie nicht durch Beobachtungsfehler oder durch eine nicht vollkommene Reinheit der Präparate erklärt werden könnten. Betrachtet man daher die beiden Reihen für sich allein, so würde es zweifelhaft bleiben, welche von beiden bei ganz vollkommener Beobachtung constante Differenzen zeigt. Führt man dagegen die Reihen, unter der Voraussetzung, dass dieselben eine constante Differenz darstellen, für kleinere Moleculargewichte weiter fort, so kommt man bei der zweiten Reihe zu einem Widerspruch. Die mittlere Differenz der Glieder der ersten Reihe ist nahezu 10, der zweiten 13; man erhält daher:

| | $\left(\frac{1}{l}\right).10^{-4}$ | $\left(\frac{1}{l}\right)^{2/3}.10^{-7}$ |
|---|---|---|
| $C_3H_6O_2$ . . . | 45,3 | 30,5 |
| $C_2H_4O_2$ . . . | 35,3 | 17,5 |
| $CH_2O_2$ . . . | 25,3 | 4,5 |

Die zweite Reihe liefert die relativen Volumina der Molecüle, wenn letztere eine kugelförmige Gestalt besitzen. Der letzte Werth 4,5 für $CH_2O_2$ steht aber im Widerspruch mit der Zahl 13, welche für die Differenz $CH_2$ eingeführt ist. Hieraus geht hervor, dass die Reihe für $(1/l)^{2/3}$ zu einem unmöglichen Resultat führt, und daraus folgt, dass die Grundlage der Rechnung oder die Annahme einer kugelförmigen Gestalt nicht richtig ist. Die erste Reihe enthält dagegen einen solchen Widerspruch nicht, und deshalb ist es nach den Betrachtungen von O. E. Meyer wahrscheinlich, dass die Atome plattenförmig in dem Molecül angeordnet sind.

Es schien mir nun von Interesse, die Werthe 35,3 und 25,3 für $C_2H_4O_2$ und $CH_2O_2$, welche aus den höher zusammengesetzten Estern für $(1/l).10^{-4}$ berechnet wurden, direct mit der Erfahrung zu vergleichen. Hierzu war es nothwendig, die Diffusion der Fettsäuren in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure zu untersuchen.

In § 1 sind die Beobachtungen über Ameisensäure und Essigsäure mitgetheilt; dieselben zeigen, dass die reciproken Werthe der molecularen Weglängen nahe mit den aus den Estern berechneten Werthen übereinstimmen.

§ 2 enthält die Resultate der höher siedenden Säuren. Benutzt man zur Berechnung der Diffusionscoëfficienten die Dampfdrucke, welche sich aus den Beobachtungen Landolt's ergeben, so findet man für Buttersäure und Isovaleriansäure stark abweichende Ergebnisse.

In § 3 werden die Spannkräfte der Dämpfe bei der Versuchstemperatur direct bestimmt; hierbei wird constatirt, dass der Druck des gesättigten Dampfes von der Menge der Flüssigkeit abhängt.

§ 4. Verwendet man die kleinsten der beobachteten Drucke zur Bestimmung der Diffusionscoëfficienten, so werden die Resultate in den Weglängen zwar übereinstimmender mit den berechneten Werthen, zeigen aber für die höher siedenden Säuren doch noch Differenzen. Die reciproken Werthe der Weglängen nehmen daher nur bei den niedriger siedenden Säuren für jeden Zuwachs von $CH_2$ um eine constante Grösse zu; bei den höher siedenden Säuren ist der Zuwachs grösser. Es wird näher begründet, weshalb den zuletzt genannten Versuchen keine volle Beweiskraft beizumessen ist.

In § 5 sind die Beobachtungen der Fettalkohole mitgetheilt. Die reciproken Werthe der Weglängen zeigen auch hier für jeden Zuwachs von $CH_2$ nahezu eine constante Zunahme mit Ausnahme des letzten Gliedes der Reihe.

§ 6 enthält eine Vergleichung der Versuchsresultate mit denen anderer Beobachter. Ein scheinbarer Widerspruch zwischen den Ergebnissen des Hrn. Schumann und des Verfassers findet seine Erklärung.

§ 7 gibt einige Zusätze zu der früheren Arbeit über die Diffusion der Ester.

Resultate der Säuren.

1) Die Beobachtung wurde in der gleichen Weise, wie früher, angestellt[1]), indem man die Verdampfung der Flüssigkeiten in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure ermittelte.

Im Folgenden ist die vollständige Beobachtungsreihe für Ameisensäure, soweit sie sich auf Luft bezieht, wiedergegeben. Der Diffusionscoëfficient $K$, bezogen auf 76 cm Druck und die Temperatur $\tau$ des Versuches wird nach der Formel[2]):

$$(\mathrm{I}) \quad K = \frac{(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}{2} \cdot \frac{s}{d_1} \cdot \frac{273 + \tau}{273} \cdot \frac{1}{(t_1 - t_0)\{\log_n P - \log_n (P - p)\}}$$

berechnet. Zur Bestimmung von $(t_1 - t_0)/\frac{1}{2}(h_1 + h_0)$ dienen die Verdampfungsbeobachtungen.

**Ameisensäure[3]); Luft.**

| Abstand der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende in mm | Zeit | Differenz der Zeiten in Secunden $t_1 - t_0$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | |
|---|---|---|---|---|
| 18 | $8^h\ 50^m\ 45^s$ | | | Temperatur des Bades = 65,4°. Barometer = 731,3 mm. |
| 19 | 9 19 45 | 1740 | 94,32 | |
| 20 | — 50 30 | 1845 | 94,61 | |
| | | Mittel | 94,46 | |
| 18 | 10 59 30 | | | |
| 19 | 11 9 45 | 615 | 33,24 | Temperatur des Bades = 84,9°. Barometer = 728,8 mm. |
| 20 | „ 20 55 | 670 | 34,36 | |
| 21 | „ 32 35 | 700 | 34,14 | |
| 22 | „ 44 50 | 735 | 34,18 | |
| 23 | „ 57 25 | 755 | 33,55 | |
| | | Mittel | 33,89 | |

Wird 1 cm als Längeneinheit und 1 Secunde als Zeiteinheit zu Grunde gelegt, so ist für $\tau = 65{,}4°$:

$$\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)} = 944{,}6; \qquad (h_1 - h_0) = 0{,}1.$$

Die Grösse $s$ (Formel I) stellt die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei $\tau°$, bezogen auf Luft von 0° und 760 mm Druck als

1) Winkelmann, Wied. Ann. 22. p. 7. 1884.

2) l. c. p. 20.

3) Die Präparate wurden von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Einheit dar. Man ermittelte die Dichtigkeit der Flüssigkeit $s_4^{20}$ bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit, mittelst eines Pyknometers und erhielt mit Hülfe des Ausdehnungscoëfficienten von Kopp die Dichtigkeit bei $\tau^0$. Für Ameisensäure wurde gefunden:

$$s_4^{20} = 1{,}2191, \quad \text{daher} \quad s_4^{65{,}4} = 1{,}1634.$$

Die Grösse $d_1$ (Formel I) bezeichnet die normale Dichte des Dampfes; dieselbe ist für Ameisensäure 1,593. Es ist daher der Quotient $s/d_1$ für diese Flüssigkeit bei $\tau = 65{,}4$:

$$\frac{s}{d_1} = \frac{1{,}1634}{0{,}001\,293 \,.\, 1{,}593} = 564{,}8.$$

$P$ (Formel I) stellt den Druck der äusseren Luft während des Versuches dar; in dem obigen Beispiel ist $P = 73{,}13$ cm.

$p$ (Formel I) bezeichnet den Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur $\tau$ des Versuches. Derselbe wurde aus den Beobachtungen Landolt's[1]) in folgender Weise berechnet. Man bestimmte die Siedetemperatur der Säure unter dem jeweiligen Barometerstand; angenommen, dieselbe sei $T^0$ unter dem Drucke $P$. Alsdann wurde aus den Beobachtungen Landolt's für die gleiche Temperatur $T$ der zugehörige Druck $P_1$ ermittelt, und ebenso für die Versuchstemperatur $\tau^0$ der Druck $p_1$. Aus diesen Werthen wurde der Druck $p$ bei $\tau^0$ der von mir benutzten Säure nach der Formel:

$$p = p_1 \cdot \frac{P}{P_1}$$

berechnet.[2]) Es möge hier vorgreifend bemerkt werden, dass unter gewissen Umständen die Berechnung des Druckes nach dieser Formel zu fehlerhaften Resultaten führen kann, besonders wenn der Unterschied von $P_1$ und $p_1$ gross ist. Ich werde hierauf später zurückkommen. Für Ameisensäure erhält man:

| | | |
|---|---|---|
| bei | $T^0 = 100{,}4$ | $P = 72{,}70$ cm. |
| „ | „ | $P_1 = 76{,}85$ „ |
| | $\tau^0 = 65{,}4$ | $p_1 = 23{,}59$ „ |

Daher $p = 22{,}32$ cm.

1) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. **6**. p. 129. 1868.

2) Bei den früheren Versuchen mit den Estern wurde die Druckbestimmung in der gleichen Weise ausgeführt

Mit diesen Werthen wird nach der Formel (I) der Diffusionscoëfficient der Ameisensäure:

$$K = 0{,}2035,$$

bezogen auf 65,4° und 76 cm Druck.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen der Ameisensäure und Essigsäure zusammengestellt. $T$ gibt die Siedetemperatur bei dem Barometerstande $B$ an. Die Siedetemperatur der Säuren war nicht ganz constant; es sind im Folgenden die höchsten Temperaturen angegeben, welche beim Sieden beobachtet wurden.

## Tabelle I.

### Ameisensäure.

$s_4^{20} = 1{,}2191$; $T = 100{,}4$; $B = 72{,}70$ cm.

| | $\tau$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{(t_1 - t_0)}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 65,4 | 22,32 | 73,13 | 564,8 | 944,6 | 0,2035 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 244,2 | 0,7873 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1432,0 | 0,1343 |
| Luft . . . . | 84,9 | 44,75 | 72,88 | 552,7 | 338,9 | 0,2244 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 86,2 | 0,8830 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 501,1 | 0,1519 |

### Essigsäure.

$s_4^{20} = 1{,}0532$; $T = 116{,}4$; $B = 72{,}70$ cm.

| | $\tau$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 65,5 | 12,51 | 73,13 | 373,3 | 1563,0 | 0,1578 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 396.2 | 0,6211 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 2349,0 | 0,1048 |
| Luft . . . . | 93,4 | 34,10 | 72,99 | 361,1 | 386,7 | 0,1993 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 96,2 | 0,8011 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 568,5 | 0,1356 |

Aus den Werthen $K$ der letzten Verticalreihe, welche die Diffusionscoëfficienten bei $\tau^0$ und 76 cm Druck darstellen, wurden die Diffusionscoëfficienten bei 0° und für den gleichen Druck unter der Voraussetzung berechnet, dass der Diffu-

sionscoëfficient proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur zunimmt.[1]) Man erhält so:

Diffusionscoëfficient bezogen auf 0° und 76 cm Druck.

| | Ameisensäure. | | | Essigsäure. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Mittel | | | Mittel |
| Luft . . . | 0,1325; | 0,1306 | 0,1315 | 0,1027; | 0,1104 | 0,1065 |
| Wasserstoff | 0,5124; | 0,5138 | 0,5131 | 0,4051; | 0,4438 | 0,4244 |
| Kohlensäure | 0,0874; | 0,0884 | 0,0879 | 0,0683; | 0,0751 | 0,0717 |

Während bei der Ameisensäure die beiden Werthe der Diffusionscoëfficienten, welche aus Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet wurden, nur geringe Unterschiede zeigen, gehen die Werthe der Essigsäure bis zu 10 Proc. auseinander. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese grosse Differenz in der Druckbestimmung des Dampfes begründet ist.

Die oben angegebenen Mittelzahlen wurden benutzt, um nach der Stefan'schen Formel die moleculare Weglänge der Dämpfe zu berechnen. In dieser Formel:

$$(II) \qquad k = \frac{3\pi \cdot \sqrt{2}}{8} \cdot \omega \cdot \sqrt{m} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\sqrt{l_1}} + \frac{1}{\sqrt{l_2}}\right)^2}.$$

bezeichnet $m$ und $\omega$ das Moleculargewicht und die Moleculargeschwindigkeit eines Normalgases. Es wurde $m = 2$ und $\omega = 169\,800$ cm gesetzt. $m_1$ und $m_2$ bedeuten die Moleculargewichte der diffundirenden Gase, resp. Dämpfe, $l_1$ und $l_2$ ihre molecularen Weglängen. Für die verwendeten Gase wurden, wie früher, bei der Untersuchung der Ester die Weglängen eingeführt, welche Hr. von Obermayer ermittelt hat:

| | |
|---|---|
| Luft . . . . . | 0,000 007 4 cm |
| Wasserstoff . . | 14 4 „ |
| Kohlensäure . . | 4 9 „ |

Hiermit erhält man folgendes Resultat:

1) Vgl. Winkelmann, Wied. Ann **23.** p. 221. 1884.

Weglänge ($l.10^8$) in cm bei 0° und 76 cm Druck.

| Ameisensäure. Aus der Beobachtung mit: | | | | Essigsäure. Aus der Beobachtung mit: | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft | Wasserstoff | Kohlensäure | Mittel | Luft | Wasserstoff | Kohlensäure | Mittel |
| 431 | 421 | 358 | 403 | 326 | 418 | 278 | 307 |

Die reciproken Werthe der Weglängen sind daher:

| | $\frac{1}{l}\cdot 10^{-4}$ | | | $\frac{1}{l}\cdot 10^{-4}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet | | beobachtet | berechnet |
| Ameisensäure | 24,8 | 25,3 | Essigsäure | 32,5 | 35,3 |

Die als berechnet angegebenen Zahlen sind die in der Einleitung mitgetheilten, welche aus den früheren Beobachtungen der Ester abgeleitet waren. Die Differenz zwischen der Beobachtung und Berechnung liegt vollständig innerhalb der Grenzen der möglichen Fehler, insbesondere mit Rücksicht auf die Druckbestimmung der Dämpfe. Die Beobachtungen bestätigen somit das berechnete Resultat: Setzt man die arithmetische Reihe, welche von den reciproken Werthen der molecularen Weglängen homologer Ester gebildet wird, für kleinere Moleculargewichte fort, so findet man für $C_2H_4O_2$ und $CH_2O_2$ Werthe, welche mit den Beobachtungen für Essigsäure und Ameisensäure genügend übereinstimmen.

2) Die Resultate, welche die Diffusion der höher zusammengesetzten Säuren ergab, sind in der folgenden Tabelle enthalten, deren Einrichtung mit Tabelle I übereinstimmt.

## Tabelle II.

### Propionsäure.

$s_4^{20} = 0{,}9939$; $T = 139{,}5°$; $B = 72{,}70$ cm.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{(t_1-t_0)}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 92,8 | 14,32 | 72,81 | 276,3 | 1151,0 | 0,1469 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 288,7 | 0,5856 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1634,0 | 0,1035 |

Buttersäure.

$s_4^{20} = 0{,}9603$; $T = 160{,}3°$; $B = 72{,}71$ cm.

| | $r$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{(t_1 - t_0)}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 99,2 | 10,41 | 73,02 | 232,2 | 2017,0 | 0,0981 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 529,0 | 0,3740 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 2863,0 | 0,0691 |

Isovaleriansäure.

$s_4^{20} = 0{,}9297$; $T = 173{,}4°$; $B = 72{,}71$ cm.

| | $r$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{(t_1 - t_0)}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 99,0 | 7,56 | 72,88 | 186,6 | 3416,0 | 0,0680 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 892,2 | 0,2602 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 5039,0 | 0,0461 |

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Vergleichung der specifischen Gewichte der Säuren und der Siedetemperaturen bei 760 mm nach den Beobachtungen Landolt's. Die von mir bestimmten Siedetemperaturen wurden auf den Druck von 760 mm reducirt.

| | $s_4^{20}$ | | Siedetemperatur bei 760 mm | |
|---|---|---|---|---|
| | Winkelmann | Landolt [1]) | Winkelmann | Landolt [2]) |
| Ameisensäure . | 1,2191 | 1,2165; 1,2211 | 101,9° | 100,0; 100,3; 101,7; 105,0 |
| Essigsäure . . . | 1,0532 | 1,0514; 1,0518 | 117,9 | 117,9; 118,6; 119,2 |
| Propionsäure . . | 0,9939 | 0,9963; 0,9973 | 140,9 | 139,6; 140,3; 141,0 |
| Buttersäure . . | 0,9603 | 0,9609; 0,9610 | 161,7 | 162,0; 162,1; 162,8 |
| Isovaleriansäure | 0,9297 | 0,9313; 0,9325 | 174,9 | 174,3; 175,4; 175,6 |

Die Reduction der Coëfficienten $K$ (Tabelle II) auf 0° führt zu folgenden Werthen:

Diffusionscoëfficienten bezogen auf 0° und 76 cm Druck.

| | Propionsäure | Buttersäure | Isovaleriansäure |
|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 0,0818 | 0,0528 | 0,0366 |
| Wasserstoff . . | 0,3261 | 0,2012 | 0,1402 |
| Kohlensäure . | 0,0576 | 0,0372 | 0,0248 |

1) Landolt, Pogg. Ann. **117.** p. 353. 1862. Es ist oben der kleinste und grösste Werth der Beobachtungen mitgetheilt.

2) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. **6.** p. 175. 1868. Eine ausführlichere

Nach der Formel (II) erhält man aus obigen Zahlen die mittlere

Weglänge ($l.18^s$) in cm bei 0° und 76 cm Druck.

| Aus der Beobachtung mit | Propionsäure | | Buttersäure | | Isovaleriansäure | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . . | 224 | Mittel 216 | 122 | Mittel 116 | 73,5 | Mittel 70,3 |
| Wasserstoff . . | 220 | | 116 | | 73,8 | |
| Kohlensäure . . | 205 | | 109 | | 63,7 | |

Aus den Mittelwerthen ergeben sich die reciproken Werthe der Weglängen:

| | $1/l.10^{-4}$ | | |
|---|---|---|---|
| | Propionsäure | Buttersäure | Isovaleriansäure |
| beobachtet | 46,3 | 86,2 | 142,2 |
| berechnet | 45,3 | 55,3 | 65,4 |

Die als berechnet angegebenen Werthe sind jene, die aus den Beobachtungen der Ester für $C_3H_6O_2$, $C_4H_8O_2$ und $C_5H_{10}O_2$ ermittelt sind.[1])

Eine Vergleichung der vorstehenden Resultate zeigt, dass bei der Propionsäure noch eine genügende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung stattfindet, dass dagegen bei der Buttersäure und Isovaleriansäure die Differenzen sehr beträchtlich werden. Wenn man bedenkt, dass die Untersuchung der Ester für isomere Verbindungen im Maximum blos einen Unterschied von 10 Proc. lieferte, so ist es nicht wahrscheinlich, dass die grosse Differenz der Säuren (in einem Fall über 100 Proc.) in der Natur derselben begründet ist. Es lassen sich zwei Ursachen angeben, welche die fragliche Differenz bewirkt haben können; erstens kann der Druck, welcher für die Versuchstemperatur in der Nähe von 100° aus den Beobachtungen Landolt's für die Dampfspannung berechnet und in die Bestimmung des Diffusionscoëfficienten eingeführt wurde, grösser sein, als der wirklich vorhandene Druck; zweitens können die Präparate nicht genügend rein sein.

Schon Hr. Landolt hat bei Gelegenheit seiner Unter-

Vergleichung der specifischen Gewichte und Siedepunkte der Säuren findet sich bei Lossen, Lieb. Ann. **214.** p. 81. 1882 und Zander, Lieb. Ann. **224.** p. 56. 1884.

1) Cf. Winkelmann, Wied. Ann. **23.** p. 226. 1884.

suchung über die Dampfspannung der Säuren gezeigt, dass die verschiedenen Präparate derselben Säure beträchtliche Unterschiede in der Dampfspannung besitzen können, und dass das Verhältniss der Dampfspannungen zweier Präparate auch mit der Temperatur sich stark ändern kann. So liefern z. B. zwei Präparate der

Buttersäure[1])

| bei der Temperatur | die Spannkräfte in mm | | Verhältniss der Spannkräfte |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| 30,10° | 11,8 | 10,4 | 1,135 |
| 50,95 | 23,9 | 21,1 | 1,133 |
| 154,0 | 610,6 | 601,4 | 1,015 |
| 161,8 | 791,3 | 762,4 | 1,038 |

Isovaleriansäure[2])

| | | | |
|---|---|---|---|
| 20,03° | 9,7 | 6,3 | 1,540 |
| 39,97 | 18,9 | 12,0 | 1,575 |
| 167,1 | 627,1 | 609,2 | 1,029 |
| 180,4 | 969,0 | 905,9 | 1,070 |

3) Um zu entscheiden, ob bei den von mir verwendeten Säuren ähnliche Differenzen vorlagen, musste die Spannkraft der Dämpfe selbst bestimmt werden. Gleichzeitig war es wünschenswerth, die Präparate einer erneuten Fractionirung zu unterwerfen; Hr. Prof. Hell hatte die Güte, diese auszuführen, und erhielt für den später benutzten Theil der Präparate folgende Siedepunkte.

| | Propionsäure | Buttersäure | Isovaleriansäure |
|---|---|---|---|
| Siedetemperatur[3]) | 140—141° | 162—163° | 173—175°. |

Da die Versuche über die Verdampfung in der Nähe von 100° durchgeführt wurden, so genügte es, die Spannkräfte der Dämpfe bei derselben Temperatur zu bestimmen. Ich wandte hierzu folgendes Verfahren an.

Ein mit Quecksilber gefülltes Barometerrohr wurde mit einem Glasmantel, wie er zur Hofmann'schen Methode der

1) Landolt, l. c. p. 165.

2) Landolt, l. c. p. 168.

3) Der Barometerstand ist nicht gleichzeitig ermittelt; nach einer späteren Bestimmung war derselbe etwa 735 mm.

Dampfbestimmung verwandt wird, umgeben. Um einen dichten Verschluss zu erzielen, war über das Barometerrohr ein eng anliegender Kautschukpfropfen gestreift, welcher in der Quecksilberwanne aufliegend das Rohr trug. Der Glasmantel war in einen kleinen Eisencylinder gesteckt und durch herumgelegten Bindfaden darin festgehalten. Der Eisencylinder, welcher ein seitliches Ansatzrohr zum Abzug der Dämpfe besass, passte wasserdicht über den Kautschukpfropfen des Barometerrohres. Auf diese Weise erreicht man, dass das Quecksilber der Wanne auch während des Durchleitens der Dämpfe durch den Mantel vollständig trocken blieb.

Es wurden nun bei Beginn des Versuches Wasserdämpfe durch den Mantel geleitet und der Stand der Quecksilberkuppe an einem Kathetometer abgelesen, gleichzeitig wurde die Barometerhöhe an einem besonders aufgestellten Barometer notirt. Dann liess man den Apparat sich abkühlen und brachte darauf eine kleine Menge der ausgekochten Flüssigkeit mittelst eines feinen Glasrohrs in den Apparat. Eine nochmalige Erwärmung auf die Temperatur der Wasserdämpfe lieferte alsdann den Druck der Dämpfe in folgender Weise. Ist die direct abgelesene Höhendifferenz der Quecksilberkuppen ohne und mit Flüssigkeit gleich $(a - b)$, so ist der Dampfdruck:

$$\frac{a - b}{1 + 0{,}000\,181 \,.\, t},$$

wenn $t$ die Temperatur der Dämpfe ist und der Barometerstand sich während des Versuches nicht geändert hat.

Die Erwärmung auf die Temperatur $t^0$ vor dem Einfüllen der Flüssigkeit bietet den Vortheil[1]), dass die Temperaturcorrection der druckmessenden Quecksilbersäule sich mit grösserer Sicherheit ausführen lässt. Denn diese Säule, welche sich vollständig in dem Dampfraume befindet, hat überall die Temperatur der Dämpfe; die Reduction der ganzen Säule bis zur Oberfläche des Bades, welche bei der obigen Anordnung vermieden wird, führt dagegen eine Unsicherheit mit sich, weil die Temperatur des unteren Theiles nicht überall die gleiche ist.

1) Cf. Brühl, Chem. Ber. 9. p. 1368. 1876.

Die Beobachtungen der Spannkräfte zeigten keine ganz constanten Resultate, vielmehr nahm bei den meisten der untersuchten Flüssigkeiten die Spannkraft zu, wenn die Flüssigkeitsmenge in dem Apparat vermehrt wurde. Ich wurde durch eine zufällige Beobachtung auf diesen Umstand aufmerksam. Als nämlich bei einem Versuche die in den Apparat eingeführte Flüssigkeitsmenge sehr gering ausgefallen war, wurde durch eine weitere Zufuhr derselben in das gleiche Rohr eine Controle der eben ausgeführten Messungen vorgenommen. Hierbei ergab sich eine nicht unbeträchtliche Druckzunahme. Mehrere vorhergehende Versuche hatten nahe übereinstimmende Drucke geliefert; diese Uebereinstimmung war offenbar darin begründet, dass bei jedem Versuche nahezu die gleiche Menge Flüssigkeit zur Verwendung gelangte.

Um die Grösse der Druckvermehrung erkennen zu lassen, sind im Folgenden einige Resultate mitgetheilt.

Propionsäure.

| Temperatur der Dämpfe | Druck in mm | Differenz | Höhe d. Flüssigkeitssäule über d. Quecksilber in mm |
|---|---|---|---|
| 98,85 | 176,9 | 4,3 | 3,4 |
| " | 181,2 | | 9,8 |

Isovaleriansäure.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 98,97 | 52,9 | 5,4 | 2,0 |
| " | 58,3 | | 5,5 |

Dass nicht Luft, welche bei der zweiten Zufuhr der Flüssigkeit etwa in den Apparat mitgenommen war, die Ursache der Druckvermehrung sei, konnte leicht dadurch constatirt werden, dass man durch Neigung des Apparates nach Beendigung des Versuches die Grösse der Luftblase ermittelte.

Die Ursache der genannten Erscheinung liegt nach meinem Dafürhalten in der nicht vollkommenen Reinheit der Präparate. Wenn bei constantem äusseren Druck die Destillationstemperatur der Flüssigkeit nicht vollkommen constant ist, — wie es bei den von mir benutzten Flüssigkeiten der Fall war, indem dort diese Temperatur um einen ganzen Grad sich änderte — enthält das Präparat Bestandtheile

verschiedener Flüchtigkeit. Zur Erklärung der Druckvermehrung braucht man dann nur anzunehmen, dass in dem Dampfvolumen ausser dem Hauptbestandtheil sich noch ein nicht gesättigter Dampf eines Nebenbestandtheiles vorfindet. Wird dann eine neue Menge Flüssigkeit in das Dampfvolumen eingeführt, so verdampft der Nebenbestandtheil wiederum, vermehrt so die Dichtigkeit desselben und infolge davon auch den Gesammtdruck. Diese Erklärung wird durch einen Versuch unterstützt, den ich bei einem Alkohol angestellt habe, und auf den ich später zurückkommen werde. Je länger man nämlich die Flüssigkeit vor dem Versuche auskocht, umsomehr wird sie von dem flüchtigeren Bestandtheil verlieren, und um so geringer wird der Druck des Dampfes bei einer bestimmten Temperatur sich herausstellen.

Uebrigens ist zu bemerken, dass schon die Herren Wüllner und Grotrian[1]) für mehrere Flüssigkeiten die gleiche Erscheinung in viel ausgedehnterem Maasse constatirt haben. Die genannten Autoren zeigten, dass sowohl bei Verkleinerung des Dampfvolumens der Druck der gesättigten Dämpfe wächst, als auch, dass, wenn in gleiche Volumina verschiedene Mengen der Flüssigkeit gebracht werden, die grössere Menge den grösseren Druck besitzt. Zur Vergleichung mit den obigen Resultaten möge eine Beobachtung mit Schwefeläther angeführt werden.[2])

| | Druck in mm. | | |
|---|---|---|---|
| Temperatur | Ballon *A* | Ballon *II* | Diff. |
| 24,0° | 529,46 | 520,51 | 8,95 |

Der Ballon *A*, welcher etwa die dreifache Menge Schwefeläther enthielt, wie der Ballon *II*, zeigt einen um 8,95 mm höheren Druck. Ob die oben angegebene Erklärung der Erscheinung, welche von den Herren Wüllner und Grotrian ebenfalls discutirt wird, auch für die von ihnen benutzten Flüssigkeiten zulässig ist, können die mitgetheilten Versuche nicht entscheiden.

1) Wüllner u. Grotrian, Wied. Ann. **11.** p. 545. 1880.
2) l. c. p. 601.

4) Um völlig vergleichbare Resultate zu erhalten, war es nothwendig, die Druckbestimmung der Dämpfe und die Diffusion derselben möglichst an derselben Flüssigkeitsmenge auszuführen. Zu dem Zwecke wurden, nachdem die Flüssigkeit in einem Reagenzcylinder ausgekocht war, unmittelbar hintereinander die Verdampfungsröhrchen gefüllt und die Flüssigkeit in das Barometerrohr zur Druckbestimmung eingeführt. Für die Berechnung der Diffusion ist jener Druck benutzt, welcher bei der kleinsten Flüssigkeitsmenge sich zeigte. Ich ging hierbei von der Erwägung aus, dass die Dämpfe des Nebenbestandtheils, welche den Druck bei grösserer Zufuhr vermehren, für die Diffusionsgeschwindigkeit von geringer Bedeutung sind. Denn wenn diese Dämpfe in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie das Dampfvolumen bei der Druckbestimmung nicht zu sättigen vermögen, so werden sie bei den Diffusionsbestimmungen schon zu Anfang des Versuches grossentheils entweichen und auf die späteren Beobachtungen, welche allein für die Berechnung massgebend sind, keinen oder nur mehr einen sehr unbedeutenden Einfluss ausüben.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, wurden die Drucke sämmtlicher Säuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, in der Nähe von 100° bestimmt; die letztere Säure wurde ausgeschlossen, weil der Dampfdruck derselben bei 100° so gross ist, dass eine Diffusionsbestimmung unter dem gewöhnlichen Luftdruck hier nicht mehr ausführbar ist. Ausser den früher angegebenen Säuren ist auch noch die Isobuttersäure untersucht.

Tabelle III.

Essigsäure.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 98,5 | 42,55 | 71,79 | 859,0 | 276,8 | 0,1965 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 72,7 | 0,7481 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 411,4 | 0,1321 |

## Propionsäure.[1])

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t_0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 98,85 | 17,69 | 72,17 | 274,3 | 846,0 | 0,1570 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 214,9 | 0,6182 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1203,5 | 0,1104 |
| Luft . . . . | 98,85 | 17,74 | 71,96 | 274,3 | 825,0 | 0,1600 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 215,8 | 0,6116 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1203,5 | 0,1097 |

## Normale Buttersäure[1])

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t_0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 98,6 | 7,57 | 72,05 | 223,3 | 2171,0 | 0,1263 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 559,2 | 0,4905 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 3103,0 | 0,0884 |

## Isobuttersäure.

$s_4^{20} = 0{,}9508$; $T = 152{,}4$; $B = 72{,}71$ cm.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t_0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 98,15 | 10,97 | 70,84 | 221,3 | 1374,0 | 0,1301 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 356,6 | 0,5015 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 2050,0 | 0,0872 |

## Isovaleriansäure.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t_0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 98,85 | 5,16 | 72,14 | 186,6 | 3325,0 | 0,1031 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 871,0 | 0,3934 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 4919,0 | 0,0696 |

1) Die specifischen Gewichte der rectificirten Säuren waren folgende:

| | $s_4^{20}$ | früher gefunden |
|---|---|---|
| Propionsäure . . . | 0,9939 | 0,9939 |
| Normale Buttersäure | 0,9594 | 0,9603. |

Die Differenzen sind also sehr gering. Bei der Isovaleriansäure reichte die rectificirte Menge nicht aus, um eine Bestimmung des specifischen Gewichtes zuzulassen.

Die in der vorstehenden Tabelle angegebenen Dampfdrucke der Buttersäure und Isovaleriansäure sind bedeutend kleiner, als jene, welche aus den Beobachtungen Landolt's abgeleitet sind (Tabelle II). Die Werthe, welche für $(t_1 - t_0)/\frac{1}{2}(h_1 + h_0)$ in den beiden Tabellen II und III angegeben sind, sind nicht vollständig miteinander vergleichbar, weil der äussere Druck $P$ und die Temperatur $\tau$ in beiden Versuchsreihen etwas variiren. Trotzdem lässt sich erkennen, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit der Buttersäure ab- und die der Isovaleriansäure durch die Rectification etwas zugenommen hat. Bei der Propionsäure ist der Temperaturunterschied schon zu gross, um hierüber einen Anhalt zu geben.

Reducirt man die Coëfficienten der Tabelle III auf 0°, so erhält man:

Diffusionscoëfficienten, bezogen auf 0° und 76 cm Druck.

| | Essigsäure | Propionsäure | | Buttersäure | Isobuttersäure | Isovaleriansäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . | 0,1061 | 0,0847 | 0,0862 | 0,0680 | 0,0704 | 0,0555 |
| Wasserstoff . | 0,4040 | 0,3333 | 0,3297 | 0,2639 | 0,2713 | 0,2118 |
| Kohlensäure | 0,0713 | 0,0595 | 0,0591 | 0,0476 | 0,0472 | 0,0375 |

Hieraus erhält man folgendes Resultat (Formel II) für die mittlere

Weglänge ($l . 10^8$) in cm bei 0° und 76 cm Druck.

| Aus der Beobachtung mit | Essigsäure | Propionsäure | Buttersäure | Isobuttersäure | Isovaleriansäure |
|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 323 | 240 | 175 | 185 | 134 |
| Wasserstoff . | 295 | 225 | 165 | 171 | 124 |
| Kohlensäure . | 274 | 215 | 158 | 157 | 114 |
| Mittel | 297 | 227 | 166 | 171 | 124 |

Bei Benutzung der vorstehenden Mittelwerthe erhält man für die reciproken Werthe der Weglängen, denen der Vollständigkeit halber die Ameisensäure noch beigefügt ist, folgende Grössen:

| | $\frac{1}{l}\cdot 10^{-4}$ | | | $\frac{1}{l}\cdot 10^{-4}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | beob. | berechn. | | beob. | berechn. |
| Ameisensäure . . | 24,8 | 25,3 | Buttersäure . . . | 60,2 | 55,3 |
| Essigsäure . . . | 33,7 | 35,3 | Isobuttersäure . . | 58,5 | |
| Propionsäure . . | 44,1 | 45,3 | Isovaleriansäure . | 80,6 | 65,4 |

Die beobachteten Werthe der Buttersäure und Isovaleriansäure, 60,2 und 80,6, sind bedeutend kleiner, als die früher angegebenen, 86,2 und 142,2. Die Ursache liegt wesentlich in dem kleineren Dampfdrucke, der in die Berechnung eingeführt wurde. Die Differenz gegenüber den berechneten Werthen ist aber auch hier nicht gering und dem Sinne nach die gleiche, wie früher; bei der Isovaleriansäure beträgt dieselbe etwa 24 Proc. Die Resultate für Propionsäure und Essigsäure stimmen nahe mit den früher ermittelten Werthen (§ 1 und 2) überein.

Es lässt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden, ob die beobachteten Unterschiede der höher zusammengesetzten Säuren gegenüber den Estern wirklich vorhanden sind oder nicht. Der Druck des gesättigten Dampfes der Isovaleriansäure ist bei 100° schon so klein, dass ein geringer Fehler einen relativ grossen Einfluss auf den Diffusionscoëfficienten ausübt. Dazu kommt, dass die Präparate, wie früher angegeben, keinen constanten Druck zeigen, sondern dass letzterer von der Flüssigkeitsmenge abhängt. Um zu zeigen, welchen Einfluss der Dampfdruck auf das Resultat ausübt, werde eine Berechnung mitgetheilt, welche sich auf Isovaleriansäure bezieht. Es wurde der Druck des Dampfes bei der Temperatur 98,76° gleich 4,74 cm bestimmt, ohne gleichzeitig Versuche über die Verdampfung anzuschliessen. Verwendet man aber die in der Tabelle (III) angegebenen Beobachtungen der Isovaleriansäure für $(t_1 - t_0)/\frac{1}{2}(h_1 + h_0)$, und berechnet man zunächst den Druck des Dampfes für die Versuchstemperatur 98,95°, für welchen man 4,79 cm findet, so erhält man für $(1/l).10^{-4}$ die Grösse 73,0, welche gegenüber 65,4 nur noch die Hälfte des Unterschiedes zeigt.

Zur Erlangung genauerer Resultate bei hochsiedenden

Flüssigkeiten wird es am zweckmässigsten sein, die Diffusion bei höheren Temperaturen als 100° zu untersuchen. Man erhält dann einen grösseren Dampfdruck, dessen Bestimmung geringeren Ungenauigkeiten unterliegt; einige Schwierigkeit dürfte es dagegen machen, so lange eine hinreichend constante Temperatur in einem zur Beobachtung geeigneten Apparat zu erhalten, als zur Ausführung der Diffusionsversuche nothwendig ist.

Das Gesammtresultat der Versuche lässt sich dahin aussprechen, dass die niedriger zusammengesetzten Säuren (bis incl. der Propionsäure) für die mittlere Weglänge der Dampfmolecüle Werthe liefern, welche mit den Beobachtungen der Ester übereinstimmen, sodass die reciproken Werthe der Weglängen nahezu eine constante Differenz bilden. Die beiden höher zusammengesetzten Säuren (Buttersäure und Isovaleriansäure) ergeben kleinere Werthe für die Weglängen, als die entsprechenden Ester; indessen ist es zweifelhaft, ob die für die ersteren gewonnenen Werthe eine hinreichende Genauigkeit besitzen.

### Resultate der Fettalkohole.

5) Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen beziehen sich auf die Diffusion der Fettalkohole. Die niedriger siedenden Alkohole wurden von Kahlbaum bezogen, die höher siedenden normalen Alkohole, nämlich Butyl-, Amyl- und Hexylalkohol verdanke ich der Güte des Herrn W. Lossen. Bei den ersteren wurde das specifische Gewicht und die Siedetemperatur von mir bestimmt. Um das specifische Gewicht bei der Versuchstemperatur zu erhalten, wurden die Kopp'schen Ausdehnungscoëfficienten benutzt. Der Druck der gesättigten Dämpfe wurde aus den Beobachtungen des Hrn. Konowalow[1]) abgeleitet. Eine Vergleichung der Siedetemperaturen dieses Autors und mir zeigte nur geringe Unterschiede; da ferner die Beobachtung der Diffusion sich jedesmal auf zwei verschiedene Temperaturen erstreckte, so liegt hierin eine Controle für die Richtigkeit der von mir benutzten Dampf-

1) Konwalow, Wied. Ann. **14.** p. 34. 1881.

drucke. Die Untersuchungen Konowalow's beziehen sich auf Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isobutylalkohol. Die Dampfspannung der beiden zuerst genannten Alkohole wurde auch von Regnault bestimmt; derselbe fand beim Methylalkohol bedeutend kleinere Drucke, als Konowalow.

Bei den höheren Alkoholen habe ich die specifischen Gewichte benutzt, welche Hr. Zander[1]) für diese Präparate in dem Lossen'schen Laboratorium ermittelt hat. Die Dampfspannungen bei der Versuchstemperatur wurden von mir selbst bestimmt. Auch hier zeigte sich die bereits erwähnte Erscheinung, dass der Druck der gesättigten Dämpfe zunahm, wenn die Flüssigkeitsmenge in dem gleichen Dampfvolumen vermehrt wurde. Als Beispiel führe ich Butylalkohol an.

| Temperatur | Druck der Dämpfe in mm | Diff. | Höhe der Flüssigkeit über der Quecksilberkuppe |
|---|---|---|---|
| 99,05° | 398,7 | — | Die Mitte der Kuppe ist nicht von Flüssigkeit bedeckt. |
| | | 13,0 | |
| „ | 411,7 | — | 2,3 mm |

Beim Amylalkohol wurden zwei Versuche ausgeführt, um den Einfluss zu zeigen, den das stärkere Auskochen auf den Druck ausübt.

| Temperatur | Druck der Dämpfe in mm | Bemerkung |
|---|---|---|
| 99,1° | 207,9 | Ausgekocht. |
| „ | 182,7 | Stark ausgekocht. |

In beiden Fällen wurden die Diffusionsbeobachtungen ausgeführt, deren Mittheilung später folgt.

Im Folgenden sind die Beobachtungen zusammengestellt; die Bedeutung der Grössen ist die gleiche, wie in Tabelle I.

## Tabelle IV.

### Methylalkohol.

$s_4^{20} = 0{,}7923$; $T = 64{,}1$; $B = 72{,}70$ cm.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 25,6 | 12,87 | 72,41 | 550,1 | 1896,0 | 0,1620 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 510,8 | 0,6015 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 2936,0 | 0,1046 |

1) Zander, Lieb. Ann. **224**. p. 56. 1884.

| | $\tau$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t_0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 49,6 | 40,70 | 72,60 | 534,2 | 425,0 | 0,1809 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 114,1 | 0,6738 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 623,0 | 0,1234 |

## Aethylalkohol.

$s_4^{20} = 0{,}7906$; $T = 77{,}5$; $B = 72{,}70$ cm.

| | $\tau$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t^0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 49,4 | 21,25 | 73,06 | 371,6 | 903,5 | 0,1413 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 236,0 | 0,5410 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1295,0 | 0,0986 |
| Luft . . . . | 63,6 | 40,74 | 73,06 | 365,0 | 370,0 | 0,1490 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 97,1 | 0,5676 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 533,7 | 0,1034 |

## Propylalkohol.

$s_4^{20} = 0{,}8049$; $T = 96{,}2$; $B = 72{,}71$ cm.

| | $\tau$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t_0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 66,9 | 21,12 | 72,70 | 284,7 | 835,0 | 0,1237 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 213,7 | 0,4832 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1146,0 | 0,0901 |
| Luft . . . . | 83,5 | 43,51 | 73,02 | 279,0 | 291,6 | 0,1379 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 74,0 | 0,5434 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 412,0 | 0,0976 |

## Isobutylalkohol.

$s_4^{20} = 0{,}8031$; $T = 106{,}4$; $B = 72{,}71$ cm.

| | $\tau$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1-t_0}{\frac{1}{2}(h_1+h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 66,9 | 13,88 | 72,80 | 230,8 | 1283,5 | 0,1058 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 320,5 | 0,4239 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1832,5 | 0,0741 |
| Luft . . . . | 83,6 | 29,98 | 73,02 | 226,3 | 473,3 | 0,1181 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 116,7 | 0,4790 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 671,5 | 0,0833 |

## Normal-Butylalkohol.

$s_0^0 = 0{,}8233$ [1]); $T = 117{,}5$; $B = 76{,}00$ cm.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 99,05 | 39,87 | 72,69 | 223,7 | 303,0 | 0,1265 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 76,0 | 0,5045 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 433,9 | 0,0884 |

## Gährungs-Amylalkohol.

$s_4^{20} = 0{,}8114$; $T = 130{,}2$; $B = 72{,}71$ cm.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 98,8 | 23,50 | 72,18 | 186,9 | 596,0 | 0,1084 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 148,9 | 0,2340 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 831,0 | 0,0419 |

## Normal-Amylalkohol.[2])

$s_0^0 = 0{,}8282$ [1]); $T = 137{,}8$; $B = 76{,}00$ cm.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft , . . . | 99,1 | 18,27 | 72,82 | 190,4 | 821,4 | 0,1094 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 205,7 | 0,4362 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 1146,0 | 0,0784 |

## Normal-Hexylalkohol.

$s_0^0 = 0{,}8327$ [3]); $T = 156{,}6$; $B = 76{,}00$ cm.

| | $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Luft . . . . | 99,0 | 10,64 | 72,74 | 165,4 | 1538,0 | 0,0927 |
| Wasserstoff . | „ | „ | „ | „ | 384,1 | 0,3712 |
| Kohlensäure . | „ | „ | „ | „ | 2190,0 | 0,0651 |

1) Zander, l. c. p. 79. 81.

2) Die Diffusion des Amylalkohols, dessen Druck bei 99,1° gleich 20,79 cm bestimmt wurde, ergab folgende Werthe bei der Beobachtung in Wasserstoff:

| $t$ | $p$ | $P$ | $\frac{s}{d_1}$ | $\frac{t_1 - t_0}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 99,1 | 20,79 | 72,85 | 190,4 | 194,9 | 0,3963 |

Wie man sieht, ist hier $(t_1 - t_0)/\frac{1}{2}(h_1 + h_0) = 194{,}9$ um etwa 5 Proc. kleiner, als der obige Werth 205,7; die Verdampfungsgeschwindigkeit ist daher dem grösseren Druck entsprechend grösser. Trotzdem ist der Diffusionscoëfficient bedeutend (nahezu 10 Proc.) kleiner.

3) Zander, l. c. p. 82.

Die vorstehenden Werthe $K$ wurden auf 0° reducirt und aus den so bestimmten Werthen die mittleren Weglängen berechnet.

Tabelle V.

| Alkohole | | Diffusionscoëfficient bezogen auf 0° und 76 cm Druck | | | Mittlere Weglänge ($l \cdot 10^8$) in cm bei 0° und 76 cm Druck | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Mittel | | Mittel |
| Methyl- | Luft . . . | 0,1354 | 0,1296 | 0,1325 | 381 | |
| | Wasserstoff | 0,5028 | 0,4826 | 0,5001 | 400 | 361 |
| | Kohlensäure | 0,0875 | 0,0884 | 0,0880 | 301 | |
| Aethyl- | Luft . . . | 0,1013 | 0,0975 | 0,0994 | 269 | |
| | Wasserstoff | 0,3879 | 0,3734 | 0,3806 | 271 | 259 |
| | Kohlensäure | 0,0707 | 0,0679 | 0,0693 | 236 | |
| Propyl- | Luft . . . | 0,0798 | 0,0809 | 0,0803 | 208 | |
| | Wasserstoff | 0,3118 | 0,3187 | 0,3153 | 209 | 203 |
| | Kohlensäure | 0,0581 | 0,0572 | 0,0577 | 192 | |
| Isobutyl- | Luft . . . | 0,0683 | 0,0693 | 0,0688 | 173 | |
| | Wasserstoff | 0,2734 | 0,2809 | 0,2771 | 176 | 168 |
| | Kohlensäure | 0,0478 | 0,0488 | 0,0483 | 155 | |
| Normal-Butyl- | Luft . . . | — | — | 0,0681 | 170 | |
| | Wasserstoff | — | — | 0,2716 | 171 | 164 |
| | Kohlensäure | — | — | 0,0476 | 151 | |
| Gährungs-Amyl- | Luft . . . | — | — | 0,0585 | 141 | |
| | Wasserstoff | — | — | 0,2340 | 141 | 137 |
| | Kohlensäure | — | — | 0,0419 | 130 | |
| Normal-Amyl- | Luft . . . | — | — | 0,0589 | 142 | |
| | Wasserstoff | — | — | 0,2351 | 142 | 139 |
| | Kohlensäure | — | — | 0,0422 | 132 | |
| Normal-Hexyl- | Luft . . . | — | — | 0,0499 | 115 | |
| | Wasserstoff | — | — | 0,1998 | 115 | 111 |
| | Kohlensäure | — | — | 0,0351 | 104 | |

Die Beobachtungen des Aethylalkohols lassen eine Vergleichung mit den früheren Beobachtungen zu, welche an einem anderen Präparat angestellt wurden.[1]) Die Resultate waren:

1) Winkelmann, Wied. Ann. **22.** p. 31. 1884.

Diffusionscoëfficient des Aethylalkohols bei 0° und 76 cm Druck.

| | Luft | Wasserstoff | Kohlensäure |
|---|---|---|---|
| | 0,1046 | 0,382 | 0,0687 |
| | 0,0986 | 0,374 | 0,0683 |
| Mittel | 0,1016 | 0,378 | 0,0685 |

Wie man sieht, sind die Unterschiede gegenüber den Zahlen der obigen Tabelle gering und betragen bei Luft 2 Proc., bei Wasserstoff und Kohlensäure etwa 1 Proc.

Die mittleren Weglängen, welche aus der Diffusion mit den verschiedenen Gasen abgeleitet sind, zeigen theilweise grössere Differenzen; am besten stimmen die Resultate überein, welche aus den Beobachtungen mit Luft und Wasserstoff sich ergeben, während die Werthe, welche der Kohlensäure entsprechen, durchweg die kleinsten sind. Bei den Säuren (§ 4) zeigt sich das gleiche Resultat; auch bei den Estern konnten schon diese Unterschiede constatirt werden.[1]) Wie damals hervorgehoben wurde, sind die aus den Diffusionsversuchen ermittelten Weglängen wahrscheinlich etwas zu klein, können aber als unter sich vergleichbar betrachtet werden.

Berechnet man aus den angegebenen Mittelwerthen die reciproken Werthe der Weglängen, so findet man:

| | $\frac{1}{l} \cdot 10^{-4}$ | | Differenz |
|---|---|---|---|
| Methylalkohol | 27,7 | | |
| | | | 10,9 |
| Aethl- „ | 38,6 | | |
| | | | 10,7 |
| Propyl- „ | 49,3 | | |
| | | | 10,9 |
| Isobutyl „ | 59,5 | 60,2 | |
| | | | 12,1 |
| Norm. - Butylalkohol | 60,9 | | |
| | | 72,3 | |
| Gährungs-Amyl- „ | 73,0 | | |
| | | | 17,8 |
| Norm.-Amyl- „ | 71,6 | | |
| Norm.-Hexyl- „ | 90,1 | | |

Bildet man aus den Zahlen der isomeren Alkohole die Mittelwerthe und berechnet dann die Differenzen der aufeinander folgenden Zahlen, so erhält man die Resultate der zweiten Verticalreihe. Wie man sieht, sind auch hier, ebenso

1) Winkelmann, Wied. Ann. **23.** p. 224. 1884.

wie bei den Säuren die Differenzen für die niedriger siedenden Alkohole nur wenig verschieden. Es wird also auch hier das für die Ester gefundene Resultat bestätigt: „Durch jeden Zuwachs von $CH_2$ nimmt der Querschnitt der Molecularsphäre sehr nahe um eine constante Grösse zu."

Die letzte Differenz 17,8 ist beträchtlich grösser, als die übrigen. Da aber der Druck der gesättigten Dämpfe des Hexylalkohols in der Nähe von 100° so klein ist, dass ein geringer Fehler in dessen Bestimmung einen grossen Einfluss auf das Endresultat ausübt, so gilt auch hier das von den höher siedenden Säuren Gesagte, und deshalb bleibt es zweifelhaft, ob die Versuche die genügende Genauigkeit besitzen, um den durch dieselben sich ergebenden Unterschied als erwiesen zu betrachten.[1])

Vergleichung der Diffusionsversuche mit Reibungsversuchen.

6) In der früheren Arbeit über die Diffusion der Ester wurden die mittleren Weglängen der Dampfmolecüle, welche sich aus den Diffusionsversuchen ergaben, mit den Werthen verglichen, die von den Herren Lothar Meyer und Schumann aus der Transpiration der Dämpfe abgeleitet waren. Es ergab sich hierbei, dass die Transpiration fast doppelt so grosse Werthe lieferte, wie die Diffusion.[2]) Durch eine weitere Vergleichung anderer Dämpfe mit den Resultaten, welche Hr. Puluj aus Schwingungsbeobachtungen ermittelt hatte, wurde gezeigt, dass zwar auch hier die moleculare Weglänge, welche die Diffusion lieferte, kleiner war, als jene aus den Schwingungsversuchen ermittelte, dass aber der Unterschied bedeutend kleiner sei. Aus diesem Ergebniss wurde gefolgert[3]), dass die Diffusionsversuche brauchbare, unter sich vergleichbare Werthe für die Weglängen liefern,

1) Bei der Untersuchung der Ester konnten auch für die höher siedenden Substanzen die Drucke benutzt werden, welche Hr. Schumann für die betreffenden Präparate mit grosser Sorgfalt bestimmt hatte. Dies ist vielleicht der Grund, weshalb die Ester eine weitergehende Uebereinstimmung zeigen, als die Säuren und Alkohole.

2) Winkelmann, Wied. Ann. **23.** p. 217. 1884.

3) Winkelmann, l. c. p. 219.

dass dagegen die nach der Transpirationsmethode ermittelten Werthe sehr wahrscheinlich zu gross sind.

Das letztere Resultat ist durch eine ausgedehnte Arbeit des Hrn. Schumann[1]), welcher die Reibungsconstante einiger Ester nach der Schwingungsmethode bestimmt, bewiesen worden. Hr. Schumann zeigte bei allen untersuchten Dämpfen, dass die Reibungsconstante, welche die Schwingungsmethode ergab, bedeutend kleiner ist, als jene, welche aus der Transpiration gefunden war.[2]) Die Unterschiede sind um so grösser, je kleiner das Moleculargewicht des betrachteten Dampfes ist; und da die moleculare Weglänge dem Reibungscoëfficienten proportional ist, so gilt für erstere das gleiche Resultat. Die neuen Werthe Schumann's sind aber, wie nach den früheren Bemerkungen zu erwarten stand, doch noch grösser, als die aus der Diffusion abgeleiteten, worauf ich später zurückkommen werde. Zunächst möchte ich auf einen Umstand hinweisen, welcher einen scheinbaren Widerspruch in unseren beiderseitigen Ergebnissen zu erklären geeignet ist.

Hr. Schumann hat die moleculare Weglänge $l$ und den Gesammtquerschnitt $Q$ aller in 1 ccm enthaltenen Molecüle berechnet.[3]) Diese Grössen sind auf den Druck von 760 mm Quecksilber und die normale Siedetemperatur bezogen. Dieselben zeigen, wie auch Hr. Schumann bemerkt, nur unbedeutende Unterschiede mit dem Moleculargewicht. Denn während das Moleculargewicht von Ameisensäure-Methyl bis Essigsäure-Isobutyl fast auf das Doppelte wächst (von 60 bis 116) beträgt der Unterschied von $l$, resp. $Q$, noch nicht 3 Proc. (vgl. $l_t$ in der folgenden Tabelle). Nach meinen Beobachtungen nimmt dagegen der Querschnitt oder der reciproke Werth von $l$ für jeden Zuwachs von $CH_2$ nahe um eine constante Grösse zu.

Die Werthe Schumann's haben aber eine andere Bedeutung, als die von mir bestimmten, und hierdurch wird die

1) Schumann, Wied. Ann. **23.** p. 353. 1884.
2) Schumann, l. c. p. 399.
3) Schumann, l. c. p. 400.

Nichtübereinstimmung unserer Schlussfolgerungen erklärt. Da $Q$ den Gesammtquerschnitt aller in 1 ccm enthaltenen Molecüle angibt, so wird $Q$ nur dann ein relatives Maass für den Querschnitt eines Molecüls darstellen, wenn $Q$ sich in jedem Falle auf die gleiche Anzahl Molecüle bezieht. Dies ist aber bei der Berechnung Schumann's nicht der Fall, weil die Siedetemperatur beträchtliche Unterschiede (von 32,3 bis 116,3°) zeigt.

Um eine Vergleichbarkeit unter sich und mit meinen früher gewonnenen Resultaten zu erzielen, habe ich die Schumann'schen Werthe von $l$ bei gleichbleibendem Drucke auf 0° reducirt. Selbstverständlich können die Dämpfe unter dem Druck von 760 mm bei 0° nicht in Form von Dämpfen existiren, und deshalb können auch die so berechneten Weglängen bei 0° nicht vorkommen. Indessen ist dieser Umstand von keiner Bedeutung; denn da die Weglängen bei constanter Temperatur umgekehrt proportional dem Drucke sind, so braucht man die gewonnenen Werthe nur mit einem constanten grösseren Factor zu multipliciren, um dieselben bei einem thatsächlich möglichen Druck zu erhalten.

Die Reduction der Weglängen geschah in folgender Weise. Ist der Reibungscoëfficient eines Gases proportional $T^n$, wo $T$ die absolute Temperatur bezeichnet, so ist die moleculare Weglänge des Gases bei constantem Druck, also bei abnehmender Dichtigkeit, proportional $T^{(n+0,5)}$. Nun hat Hr. Schumann gezeigt, dass für die von ihm untersuchten Ester der Reibungscoëfficient sich in folgender Form darstellen lässt:

$$\eta_t = \eta_0 . \sqrt{1 + 0{,}004 . t} . (1 + 0{,}00164\, t)^2.$$

Ist $l_t$ die Weglänge bei 760 mm und $t^0$, so ist die Weglänge $l_0$ bei 0° und dem gleichen Druck nach den obigen Angaben aus der Gleichung:

$$l_t = l_0 \sqrt{1 + 0{,}004 . t} . (1 + 0{,}00164 . t)^2 \cdot \sqrt{\frac{273 + t}{273}}$$

zu berechnen. Statt des letzten Factors kann man bei den Dämpfen auch den Schumann'schen Factor $\sqrt{1 + 0{,}004\, t}$ setzen und erhält dann einfacher:

$$l_t = l_0 (1 + 0{,}004 . t) (1 + 0{,}00164\, t)^2.$$

Nach dieser Formel wurden in der folgenden Tabelle die unter $l_0$ angegebenen Werthe aus $l_t$ berechnet.

Tabelle VI.

| | | $t$ | $l_t \cdot 10^3$ | $l_0 \cdot 10^3$ | $\frac{1}{l_0} \cdot 10^{-4}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure-Methyl . . | $C_2H_4O_2$ | 32,3° | 391 | 312 | 32,1 | |
| Ameisensäure-Isobutyl . | $C_5H_{10}O_2$ | 97,9 | 383 | 204 | 49,0 | 49,9 |
| Essigsäure-Propyl . . . | „ | 100,9 | 372 | 195 | 51,2 | |
| Propionsäure-Aethyl . . | „ | 98,3 | 379 | 202 | 49,6 | |
| Isobuttersäure-Methyl . . | „ | 92,0 | 363 | 200 | 49,9 | |
| Essigsäure-Isobutyl . . . | $C_6H_{12}O_2$ | 116,3 | 381 | 184 | 54,4 | |

In obiger Tabelle gibt $t$ die normalen Siedepunkte (bei 76 cm Druck) an, auf welche sich $l_t$ bezieht.

Während die Schumann'schen Werthe $l_t$ nur geringe Unterschiede zeigen, nimmt $l_0$ mit wachsendem Moleculargewicht beträchtlich ab. Um die von mir aufgestellte Beziehung der Querschnitte zu prüfen, wurden in der letzten Verticalreihe die reciproken Werthe $1/l_0$, welche den Querschnitten proportional sind, berechnet. Setzt man voraus, dass $1/l$ für jeden Zuwachs von $CH_2$ um eine constante Grösse zunimmt, und betrachtet man die Endglieder 32,1 und 54,4 als gegeben, so findet man für $C_5H_{10}O_2$ die Zahl 48,8, während als Mittelwerth der Beobachtungen sich 49,9 ergeben hat. Die Resultate Schumann's stehen also, wenn sie auf die gleiche Temperatur bezogen werden, nicht im Widerspruch mit den von mir gefundenen.

Eine Vergleichung der Schumann'schen Werthe $l_0$ mit den früher von mir bestimmten zeigt, dass die ersteren grösser als die meinigen sind. Von den oben angeführten sechs Estern wurden drei von mir untersucht; diese lieferten für $l_0 \cdot 10^3$ folgende Werthe: Propionsäureäthyl 152; Isobuttersäuremethyl 153; Essigsäureisobutyl 132. Dieses Ergebniss der Vergleichung war nach den bereits angeführten Resultaten von Puluj zu erwarten, und es ist, wie schon in meiner früheren Arbeit erwähnt wurde, wahrscheinlich, dass die aus der Reibung nach der Schwingungsmethode ab-

geleiteten Werthe der Weglängen der Wahrheit näher stehen, als jene, welche die Diffusionsversuche ergeben.

7) Wie mir nach Vollendung der Arbeit über die Diffusion der Ester bekannt geworden ist, hat Hr. Elsässer[1]) die Dichtigkeit und die Ausdehnung der Ester untersucht. Eine Vergleichung dieser Resultate mit den von mir bestimmten specifischen Gewichten bei 20° zeigt im ganzen nur kleinere Unterschiede. Bei vier Flüssigkeiten, welche eine grössere Differenz ergeben, habe ich durch die gütige Vermittelung des Hrn. Lothar Meyer nochmals eine Untersuchung ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| | $s_4^{20}$ | | |
|---|---|---|---|
| | Elsässer | Winkelmann | |
| | | Altes Präparat | Neues Präparat |
| Ameisensäure-Aethyl . . | 0,9127 | 0,9194 | 0,9152 |
| Ameisensäure-Propyl . . | 0,8962 | 0,9125 | 0,9023 |
| Essigsäure-Methyl . . . | 0,9320 | 0,9424 | 0,9424 |
| Essigsäure-Aethyl . . . | 0,9004 | 0,9047 | 0,9007 |

Wie man sieht, sind die Zahlen des Hrn. Elsässer durchweg kleiner, als die meinigen. Um zu erfahren, ob die neuen Präparate andere Resultate lieferten, als die früher benutzten, wurde auch die Diffusion untersucht. Die Differenz war aber sehr gering, sodass das Endresultat nicht wesentlich beeinflusst wird (der Unterschied geht bis 2 Proc.); daher verzichte ich darauf, dasselbe mitzutheilen.

Durch ein Versehen in der Berechnung der Versuche von Ameisensäureäthyl wurden die Diffusionscoëfficienten bei der Temperatur 20,4° um etwa 3,5 Proc. zu gross angegeben[2]); dementsprechend sind dann auch die daraus abgeleiteten Werthe fehlerhaft geworden. Die richtigen Werthe, wie sie sich aus den früher angegebenen Beobachtungen berechnen, sind folgende:

1) Elsässer, Lieb. Ann. **218.** p. 302. 1883.
2) Winkelmann, Wied. Ann. **23.** p. 210. 1884.

Ameisensäure-Aethyl.

| | Luft | Wasserstoff | Kohlensäure |
|---|---|---|---|
| $K$ bei 20,4° | 0,0964; | 0,3740; | 0,0632 |
| $K$ bei 0° | 0,0834: | 0,3238; | 0,0547 |

Man erhält hieraus in Verbindung mit den Beobachtungen bei 46,2° für die Weglänge $l.10^8$ die Zahlen 228, 217; 190 statt der früheren Werthe[1]) 235; 222; 195.

Hohenheim, Juni 1885.

## X. *Ueber das Verhalten der flüssigen atmosphärischen Luft; von Sigmund von Wroblewski.*

(Hierzu Taf. I Fig. 2a.)

§ 1. Bei sehr vielen Erscheinungen tritt die atmosphärische Luft als ein einfaches Gas auf. Verflüssigt man sie, so scheint sie bei einer ganz oberflächlichen Betrachtung auch in diesem Zustande sich wie ein einfaches Gas zu verhalten. Es lässt sich dann von der Spannkraftscurve der flüssigen Luft, von dem kritischen Druck und der kritischen Temperatur dieses Körpers reden. Wie ich es aber bereits in meiner Abhandlung „über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel“[2]) hervorgehoben habe, treten hier viel complicirtere Erscheinungen auf, die das Verhalten der Luft auf dasjenige eines Gemisches von zwei Gasen, von denen ein jedes einem anderen Verflüssigungsgesetze folgt, zurückführen. Alle Erscheinungen, welche man beim Comprimiren eines Gasgemisches — z. B. eines Gemisches von fünf Volumentheilen Kohlensäure und einem Volumentheil der Luft — beobachtet, lassen sich auch hier hervorbringen, und wenn sie nicht so scharf wie bei diesem Gemische auftreten und

1) l. c. p. 224.

2) v. Wroblewski, Wien. Ber. 91. p. 703. 1885, auch Wied. Ann. 25. p. 402. 1885.

der Luft scheinbar den Charakter eines einfachen Gases verleihen, so ist dies nur dem Umstande zuzuschreiben, dass die Bestandtheile der atmosphärischen Luft sich viel weniger in Bezug auf Verflüssigungsbedingungen voneinander unterscheiden.

Comprimirt man nämlich das soeben angeführte Gemisch bei 0° C., so wird zuerst ein Theil des Gemisches flüssig, und diese Flüssigkeit ist nichts anderes, als stark mit den Bestandtheilen der Luft gesättigte Kohlensäure. Comprimirt man das Gemisch weiter, so verschwindet der Meniscus in dem Augenblicke, in welchem die optische Dichtigkeit des übrig gebliebenen Gases derjenigen der erzeugten Flüssigkeit gleich ist. Lässt man jetzt den Druck im Apparate langsam abnehmen, so bildet sich ein neuer Meniscus auf einer viel höheren Stelle der Glasröhre, in welcher der Versuch gemacht wird, und man bemerkt auf der alten Flüssigkeit jetzt eine Flüssigkeit, welche ein ganz anderes optisches Verhalten zeigt und durch eine scharfe Meniscusfläche von der ursprünglichen Flüssigkeit getrennt ist. Die neu hinzugekommene Flüssigkeit hat eine andere Zusammensetzung. Nachdem die beiden Flüssigkeiten einige Zeit getrennt bleiben, beginnen von der Trennungsfläche Bläschen aufzusteigen, wodurch zum Schluss aus beiden Flüssigkeiten eine homogene Flüssigkeit entsteht.[1])

Es ist mir gelungen, alle diese Erscheinungen bei der

1) Ein solches Gemisch wurde zum ersten mal durch Cailletet untersucht. Compt. rend. **90.** p. 210—211. 1880. Ihm scheint aber die Trennungsfläche zwischen beiden Flüssigkeiten und überhaupt das Vorhandensein zweier Flüssigkeiten entgangen zu sein, da er nur von dem Wiederauftreten des oberen Meniscus spricht und demzufolge die Erscheinung unrichtig auffasst, indem er sagt: „Tout se passe en réalité comme si, à un certain degré de compression, l'acide carbonique se répandait dans le gaz qui le surmonte, en produisant une matière homogène sans changement sensible du volume; rien n'empêcherait donc d'admettre que le gaz et le liquide se sont dissous l'un dans l'autre." Ebenso wenig begründet ist die Schlussfolgerung, welche er aus diesem Versuche zieht: „On peut donc supposer que sous de hautes pressions un gaz et un liquide peuvent se dissoudre l'un dans l'autre de la manière à former un tout homogène."

atmosphärischen Luft hervorzubringen. Ich war im Stande, aus der flüssigen Luft zwei übereinander liegende, durch eine Meniscusfläche scharf getrennte heterogene Flüssigkeiten zu erhalten, dann beide einzeln zu sammeln und zu analysiren. Ehe ich aber an die Beschreibung dieser Versuche gehe, will ich zuerst diejenigen Erscheinungen näher besprechen, welche die flüssige Luft beim ersten Anblicke darbietet. Ich setze dabei voraus, dass dem Leser sowohl mein in der bereits citirten Abhandlung beschriebener Apparat, wie auch die dort beschriebenen Methoden, permanente Gase zu verflüssigen, bekannt sind.

§ 2. Bringt man die atmosphärische Luft in dem im vorigen Paragraph erwähnten Apparat unter den Druck von etwa 40 Atmosphären, und sperrt man das Verflüssigungsrohr von dem Compressionsapparat ab, so beginnt gewöhnlich der Meniscus der flüssigen Luft sich zu bilden, wenn der Druck im Verflüssigungsrohr auf etwa 37,8 Atmosphären gesunken ist, und wenn das Galvanometer eine Temperatur von etwa $-142$ bis $-143^{\circ}$ C. aufweist. Es kommen aber Fälle vor, dass der Meniscus bereits bei einer etwas höheren Temperatur sich zu bilden beginnt. Bei einigen Versuchen wurde er z. B. bereits bei der Temperatur von $-141{,}2^{\circ}$ und unter dem Drucke von 37,8 Atmosphären und bei einem Versuche sogar bei $-140{,}4^{\circ}$ C. und gleichfalls unter demselben Druck bemerkt. Liess man den Druck durch das Hinzulassen des Gases steigen, so konnte bei manchen Versuchen der Meniscus noch bei dem Druck von 41,3 Atmosphären unterschieden werden, wobei das Galvanometer etwa $-140{,}8^{\circ}$ C. zeigte.

Lässt man den Druck im Apparate sehr sinken[1]), so bekommt man eine Spannkraftscurve, von welcher nachstehende Tabelle (in welcher $\theta$ die Temperatur und $d$ den Druck in Atmosphären bedeuten) einen Begriff zu geben im Stande ist.

1) Näheres über die Methode sehe man in § 7 der citirten Abhandlung.

| $\theta$ | $d$ | $\theta$ | $d$ | $\theta$ | $d$ | $\theta$ | $d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| −144,5 | 31,42 | −147,25 | 27,39 | −150,1 | 23,67 | −152,2 | 20,99 |
| 145 | 30,61 | 148,1 | 26,37 | 150,3 | 23,51 | 152,25 | 20,46 |
| 146,2 | 28,67 | 148,3 | 26,02 | 150,45 | 23,36 | 153 | 19,36 |
| 146,5 | 28,24 | 148,6 | 25,78 | 151,25 | 22,2 | 153,35 | 18,61 |
| 147 | 27,8 | 149,4 | 24,67 | 152,1 | 21 | 154 | 17,55 |

Indess sind diese Zahlen grossen Schwankungen unterworfen, besonders wenn die Luft durch Expansion verflüssigt worden ist. Noch grössere Differenzen treten auf, wenn man den unteren Theil der Spannkraftscurve dadurch ermitteln will, dass man, nachdem eine grosse Menge Luft verflüssigt worden ist, einen Theil des Gases aus dem Verflüssigungsrohr herauslässt, das Rohr zusperrt und jetzt — wenn die Temperatur der abgekühlten Flüssigkeit und gleichzeitig die Spannkraft des Dampfes zu steigen beginnen — Beobachtungen beim aufsteigenden Druck macht. Ein Blick auf die folgende Tabelle, welche die Ergebnisse von drei nacheinander angestellten Versuchen enthält, gibt einen hinreichenden Begriff von dem Sachverhalt.

| I. Versuch. | | II. Versuch. | | III. Versuch. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\theta$ | $d$ | $\theta$ | $d$ | $\theta$ | $d$ |
| −161 | 14,02 | −160,2 | 13,135 | −160,45 | 12,75 |
| 158 | 14,52 | 159,6 | 13,465 | 159,3 | 13,31 |
| 157,7 | 14,70 | 159,05 | 13,78 | 159,1 | 13,53 |
| 157,5 | 14,93 | 158,7 | 13,95 | 158,5 | 13,79 |
| 157,3 | 15,13 | 158,32 | 14,195 | 157,95 | 14,02 |
| 156,96 | 15,33 | 157,8 | 14,565 | 157,7 | 14,22 |
| 156,5 | 15,55 | — | — | 157,6 | 14,41 |
| 156 | 15,79 | — | — | 157,15 | 14,63 |
| 155,5 | 15,88 | — | — | — | — |
| 155,1 | 15,96 | — | — | — | — |
| 155,1 | 16,07 | — | — | — | — |
| 154,7 | 16,32 | — | — | — | — |
| 154,4 | 16,41 | — | — | — | — |

Die Zahlen deuten darauf hin, dass man es hier mit keiner homogenen Flüssigkeit zu thun hatte, und dass bei jedem Versuch die Flüssigkeit sauerstoffreicher war. Dies rührte daher, dass man sie nicht ganz verdampfen liess und zu dem übrig gebliebenen Reste eine neue Menge flüssiger Luft hinzufügte.

Die raschen Aenderungen in der Zusammensetzung der flüssigen Luft treten noch deutlicher hervor, wenn man sie unter dem Drucke von einer Atmosphäre sieden lässt. Die Siedetemperatur ändert sich dann ständig, und die Veränderung des Siedepunktes zeigt, dass die Flüssigkeit mit jedem Augenblicke stickstoffärmer wird. Die nachstehenden Zahlen, welche ich aus der oben citirten Abhandlung hier nochmals anzuführen mir erlaube, sind wegen eines Umstandes interessant, den ich am angegebenen Orte mit Absicht gar nicht berührt habe und hier erst besprechen will. Die Zahlen stellen die immer aus drei successiven Ablenkungen des Galvanometers berechnete Siedetemperatur dar.

I. Versuch.

−191,4 190,4 190,3 189,6 189,4 188,9 188,7 188,7 188,6 188,4
188,2 188,0 187,45 187,1

II. Versuch.

−190,8 189,7 189,2 188,9 188,5 188,15 188,15 188,15 188,15
188,05.

Beide Versuche zeigen rasches Steigen der Siedetemperatur, bei dem zweiten Versuche beginnt aber die Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur zu sieden, als bei dem ersten. Dies hatte folgenden Grund. Nachdem die zum ersten Versuche benutzte Flüssigkeit zur Hälfte verdampft war, wurde die Verbindung des Verflüssigungsapparates mit der Atmosphäre aufgehoben, rasch gasförmige Luft aus dem Compressionsapparate hineingelassen und eine neue Portion Luft verflüssigt. Die aus dem Gemische der beiden Flüssigkeiten entstandene Flüssigkeit hatte weniger Stickstoff, als die ursprüngliche, zum ersten Versuch benutzte. Daher begann sie unter dem atmosphärischen Druck bei einer höheren Temperatur zu sieden.

Noch auffallender gestalten sich die Erscheinungen, wenn die atmosphärische Luft im Vacuum verdampft wird. Einen Begriff davon gibt die nachstehende Tabelle, in welcher bedeuten:

$w'$ die Ablesung am Galvanometer in Centimetern.

$w$ den aus drei Ablesungen berechneten Ausschlag in Centimetern.

$\theta$ die entsprechende Temperatur (die Empfindlichkeit des Galvanometers war dieselbe, wie bei den Versuchen, welche in § 7 und 8 der bereits citirten Abhandlung mitgetheilt worden sind).

$d'$ die Spannkraft des Dampfes in Centimetern Quecksilberdruck.

Die Ablesungen begannen erst, nachdem die Spannkraft kleiner als eine Atmosphäre geworden war.

I. Versuch.

| $w'$ | $w$ | $\theta$ | $d'$ | $w'$ | $w$ | $\theta$ | $d'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12,18 | — | — | — | 12,48 | 28,285 | −196,55 | 7 |
| 68,90 | 28,17 | −195,33 | — | 69,08 | 28,325 | 196,95 | 6,4 |
| 12,32 | 28,335 | 197,1 | — | 12,38 | 28,385 | 197,6 | 5,4 |
| 69,08 | 28,39 | 197,65 | — | 69,22 | 28,453 | 198,3 | 5 |
| 12,28 | 28,405 | 197,8 | — | 12,25 | 28,493 | 198,75 | — |
| 69,12 | 28,423 | 198 | — | 69,25 | 28,513 | 198,9 | 4,6 |
| 12,25 | 28,45 | **198,25** | — | 12,20 | 28,538 | 199,15 | 4,2 |
| 69,18 | 28,448 | 198,2 | 16,4 | 69,30 | 28,545 | 199,25 | 4 |
| 12,32 | 28,423 | 198,0 | 16 | 12,22 | 28,535 | 199,15 | — |
| 69,15 | 28,408 | 197,8 | 14,8 | 69,28 | 28,535 | 199,15 | — |
| 12,35 | 28,388 | 197,6 | 14,4 | 12,20 | 28,55 | 199,3 | 3,6 |
| 69,10 | 28,368 | 197,41 | 14 | 69,32 | 28,585 | 199,65 | 3,4 |
| 12,38 | 28,36 | 197,32 | — | 12,10 | 28,625 | 200,1 | 3,2 |
| 69,10 | 28,33 | 197,0 | — | 69,38 | 28,64 | 200,25 | 3 |
| 12,50 | 28,275 | 196,45 | 12,5 | 12,10 | 28,655 | 200,4 | 2,8 |
| 69,00 | 28,245 | **196,13** | 10 | 69,44 | 28,685 | 200,7 | 2,6 |
| 12,52 | 28,245 | **196,13** | 8,4 | 12,08 | 28,705 | 200,95 | 2,4 |
| 69,02 | 28,23 | 196,3 | — | 69,50 | — | — | — |

II. Versuch.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 68,90 | — | — | — | 12,40 | 28,325 | −196,95 | — |
| 12,72 | 28,14 | −195,02 | — | 69,18 | 28,428 | 198 | 4,4 |
| 69,10 | 28,25 | 196,2 | — | 12,25 | 28,47 | 198,5 | — |
| 12,48 | 28,335 | 197,1 | — | 69,20 | 28,488 | 198,65 | 4,1 |
| 69,20 | 28,375 | 197,5 | — | 12,20 | 28,505 | 198,8 | 4 |
| 12,42 | 28,385 | **197,6** | — | 69,22 | 28,515 | **198,95** | — |
| 69,78 | 28,385 | **197,6** | — | 12,22 | 28,483 | 198,6 | 3,8 |
| 12,40 | 28,383 | **197,6** | — | 69,15 | 28,445 | 198,2 | — |
| 69,15 | 28,375 | 197,5 | 16,1 | 12,30 | 28,418 | 197,9 | 3,6 |
| 12,40 | 28,375 | 197,5 | — | 69,12 | 28,41 | **197,85** | — |
| 69,15 | 28,365 | 197,38 | 15,2 | 12,30 | 28,41 | **197,85** | 3,5 |
| 12,44 | 28,343 | 197,15 | — | 69,12 | 28,43 | 198,05 | — |
| 69,10 | 28,315 | 196,85 | 14,6 | 12,22 | 28,465 | 198,5 | 3,2 |
| 12,50 | 28,295 | 196,65 | — | 69,18 | 28,505 | 198,75 | — |
| 69,08 | 28,295 | 196,65 | 12,4 | 12,12 | 28,548 | 199,28 | — |
| 12,48 | 28,295 | 196,65 | 11 | 69,25 | 28,575 | 199,55 | 3 |
| 69,06 | 28,285 | 196,55 | 10 | 12,08 | 28,598 | 199,8 | — |
| 12,50 | 28,245 | 196,1 | — | 69,30 | 28,62 | 200 | 2,8 |
| 68,92 | 28,235 | 196 | — | 12,04 | — | — | — |

III. Versuch.

| $w'$ | $w$ | $\theta$ | $d'$ | $w'$ | $w$ | $\theta$ | $d'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12,40 | — | — | — | 12,02 | 28,348 | −197,2 | 5 |
| 68,50 | 28,15 | −195,1 | — | 68,78 | 28,42 | 197,75 | — |
| 12,00 | 28,305 | 196,8 | — | 11,90 | 28,47 | 198,5 | 4 |
| 68,72 | 28,385 | 197,6 | — | 68,90 | 28,52 | 199 | — |
| 11,90 | 28,418 | 197,9 | — | 11,82 | 28,54 | 199,2 | 3,8 |
| 68,75 | 28,425 | **198** | — | 68,90 | 28,54 | 199,2 | 3,6 |
| 11,90 | 28,425 | **198** | — | 11,82 | 28,54 | 199,2 | — |
| 68,75 | 28,42 | 197,95 | 16,2 | 68,90 | 28,54 | 199,2 | — |
| 11,92 | 28,415 | 197,9 | 15 | 11,82 | 28,545 | **199,25** | — |
| 68,75 | 28,41 | 197,85 | 14 | 68,92 | 28,535 | 199,15 | 3,4 |
| 11,94 | 28,405 | 197,8 | — | 11,88 | 28,503 | 198,75 | — |
| 68,75 | 28,405 | 197,8 | 13 | 68,85 | 28,48 | **198,6** | 3,2 |
| 11,94 | 28,413 | 197,9 | 12 | 11,90 | 28,488 | 198,7 | 3 |
| 68,78 | 28,405 | 197,8 | 11 | 68,90 | 28,52 | 199 | — |
| 12,00 | 28,365 | 197,4 | 10 | 11,82 | 28,55 | 199,3 | — |
| 68,68 | 28,32 | 196,9 | — | 68,94 | 28,57 | 199,5 | 2,7 |
| 12,08 | 28,293 | **196,6** | 8 | 11,78 | — | — | — |
| 68,65 | 28,30 | 196,7 | — | | | | |

IV. Versuch.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11,90 | — | — | — | 68,52 | 28,33 | −197 | 5 |
| 68,55 | 28,355 | −197,25 | — | 11,80 | 28,418 | 197,9 | 4 |
| 11,78 | 28,398 | 197,7 | — | 68,75 | 28,495 | 198,7 | 3,6 |
| 68,60 | 28,405 | 197,8 | 16 | 11,72 | 28,54 | 199,2 | — |
| 11,80 | 28,425 | 198 | 15 | 68,85 | 28,565 | **199,45** | 3,3 |
| 68,70 | 28,445 | **198,2** | — | 11,72 | 28,558 | 199,4 | — |
| 11,82 | 28,435 | 198,1 | 14 | 68,82 | 28,543 | 199,2 | — |
| 68,68 | 28,423 | 197,9 | 12,8 | 11,75 | 28,53 | 199,1 | — |
| 11,85 | 28,415 | 197,9 | — | 68,80 | 28,513 | **198,95** | 3 |
| 68,68 | 28,403 | 197,7 | 10,8 | 11,80 | 28,52 | 199 | — |
| 11,90 | 28,365 | 197,4 | — | 68,88 | 28,565 | 199,45 | 2,8 |
| 68,58 | 28,335 | 197,1 | 9 | 11,70 | | | |
| 11,92 | 28,315 | **196,85** | — | | | | |

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass hier die Spannkraftscurve ganz anders als bei einem einfachen Gase verläuft. Die Temperatur sinkt zuerst gleichzeitig mit der Abnahme des Druckes, bis der Druck etwa 16 cm geworden ist. Sie erreicht dann das erste Minimum, welches beim ersten Versuch −198,25, beim zweiten −197,6, beim dritten −198 und beim vierten −198,2°, also im Mittel −198° C. beträgt. Dann, bei weiterer Verdünnung, beginnt die Temperatur zu steigen, und bei dem Druck von etwa 9 cm erreicht sie ein Maximum, und zwar ist sie beim ersten Versuch −196,13, beim zweiten −196, beim dritten −196,6, beim vierten −196,85, also im Mittel −196,4° C. Bei

weiterer Verdünnung sinkt sie wieder, bei dem Druck von etwa 3,5 cm steigt sie nochmals ein wenig — wie dies sehr deutlich die Versuche II, III und IV erkennen lassen — und bei dem Druck von etwa 2,5 cm ist sie nur um einen Bruchtheil eines Grades tiefer, als die Temperatur, welche der flüssige reine Sauerstoff unter demselben Drucke zeigt. Die flüssige Luft enthält dann also nur noch eine sehr geringe Menge Stickstoff.

Diese Schwankungen der Spannkraftscurve zeigen deutlich, dass die beiden Bestandtheile der Luft nicht auf gleiche Weise verdampfen, und dass die Temperatur, welche die Flüssigkeit aufweist, von der augenblicklichen Zusammensetzung abhängt.

§ 3. Jetzt komme ich zu den Versuchen, durch welche es mir gelungen ist, die atmosphärische Luft in zwei durch eine Meniscusfläche getrennte Flüssigkeiten zu zerlegen.

Hat man die Luft bei etwa $-142^{\circ}$ C. verflüssigt, und bringt man sie durch Hinzulassen der gasförmigen Luft aus dem Compressionsapparate unter den Druck von 40 Atmosphären, so verschwindet, wie gesagt, der Meniscus. Sperrt man jetzt das Verflüssigungsrohr ab, so beginnt der Druck in diesem Rohr langsam zu sinken, und zwar sowohl dadurch, dass die hineingelassene Luft kälter wird, wie auch infolge des absichtlich mittelst des Hahnes $v'$ (vgl. Fig. 2a) nicht vollständig luftdicht gemachten Verschlusses des Verflüssigungsrohres $r$. Wenn der Druck etwa 37,8 Atmosphären geworden ist, zeigt sich der Meniscus, aber jetzt auf einer viel höheren Stelle des Rohres. Gleich nachher tritt der alte Meniscus hervor, und die ursprünglich verflüssigte Luft ist von der neu verflüssigten durch eine scharfe Meniscusfläche getrennt. Die obere Flüssigkeit sieht anders aus, als die untere und ist optisch dünner. Nach einiger Zeit, die mehrere Secunden und vielleicht ein paar Minuten betragen kann, bei weiterer Abnahme des Druckes beginnen von der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten ganz kleine Bläschen aufzusteigen. Die obere Flüssigkeit wird dadurch etwas trübe. Zuletzt zerstört der aufsteigende Strom von Bläschen

die Trennungsfläche, und die ganze Flüssigkeit bekommt ein homogenes Aussehen.

Ein Paar aus dem Beobachtungsjournal ausgeschriebene Versuche werden die Sache anschaulicher machen.

## I. Versuch.

Der Druck im Verflüssigungsapparate sinkt langsam, dementsprechend ändert sich die Temperatur der flüssigen Luft. Man beobachtet:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $d$ | 33,55 | 33,46 | 33,35 | 33,14 | 32,94 |
| $\theta$ | −143,7 | 143,8 | 143,9 | 144,0 | 144,0 |

Man lässt die gasförmige Luft aus dem Compressionsapparate ein, bis der Meniscus verschwunden ist. Der Compressionsapparat wird abgesperrt. Man beobachtet:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$ | 40,7 | 40,37 | 39,87 | 39,53 | 39,19 | 38,85 | 38,54 | 38,19 |
| $\theta$ | −142,3 | 142,2 | 142,2 | 142,25 | 142,49 | 142,55 | 142,55 | 142,55 |
| $d$ | 37,89 | 37,6 | | | | | | |
| $\theta$ | −142,55 | 142,55 | | | | | | |

In diesem Augenblicke zeigt sich der Meniscus oben. Man beobachtet weiter:

$d$ 37,34 37,11 $\theta$ −142,56 142,65.

In diesem Augenblicke wird der alte Meniscus bemerkt. Die obere Flüssigkeit ist optisch dünner. Man beobachtet weiter:

$d$ 36,65 $\theta$ −142,5.

Nach einiger Zeit:

$d$ 36,15 36,05 $\theta$ −142,2 —

Die Trennungsfläche wird sehr scharf. Die Bläschen beginnen von ihr aufzusteigen und machen die obere Flüssigkeit trübe. Das Galvanometer zeigt:

$\theta$ −142,3 142,35

Die Trennungsfläche verschwindet, und die ganze Flüssigkeit sieht homogen aus. Man liest ab $d$ 34,93, $\theta$ −142,35. Nach einiger Zeit $d$ 32,68, $\theta$ −144. Jetzt wird die gasförmige Luft wieder eingelassen, bis der Meniscus verschwindet. Er zeigt sich bei dem Druck von 37,4 Atmosphären und der Temperatur −142,6. Die Trennungsfläche wird bemerkt bei 36,05 Atmosphären und −142,7. Sie wird sehr deutlich bei 35,49 Atmosphären und −142,7. Sie verschwindet bei 34,05 Atmosphären und −142,8 u. s. w.

## II. Versuch.

Dieser Versuch ist interessant dadurch, dass hier dieselben Erscheinungen bei etwas höherer Temperatur auftreten. Zu dem Versuch wurden sehr geringe Luftmengen genommen.

Nachdem der Meniscus bei 37,6 Atmosphären und $-140{,}8^{\circ}$ C. sich zeigte, wurde die beide Flüssigkeiten trennende Fläche bei 36,95 Atmosphären und $-140{,}9$ bemerkt. Sie wurde undeutlich bei 35,35 Atmosphären und $-141{,}5$. Nachdem durch das Hinzulassen des Gases der Meniscus zum Verschwinden gebracht wurde, zeigte er sich bei 37,5 Atmosphären und $-140{,}4$. Die trennende Fläche wurde bei 37,33 Atmosphären und $-140{,}4$ bemerkt. Sie verschwand bei 36,4 Atmosphären und $-140{,}5^{\circ}$ C.

Um die beiden Flüssigkeiten analysiren zu können, habe ich an meinem Apparate eine Abänderung gemacht, welche leicht aus der Figur 13 auf Tafel I zu ersehen ist. Durch den Deckel *u* des Verflüssigungsapparates[1]) wurde ein dünnwandiges Messingröhrchen *a* so tief in das Verflüssigungsrohr *r* hineingeführt, dass sein unteres Ende *b* etwa 1,5 cm vom Boden des Rohres entfernt war. Das andere Ende des Röhrchens *c* war mit einem Schraubenhahn *d* versehen, von welchem ein Kautschukröhrchen zu dem Eudiometer führte. Nachdem das Rohr *r* mit der flüssigen Luft bis zur Höhe *f* sich gefüllt hatte, wurde ein Theil dieser Luft mittelst des Röhrchens *a* und des Hahnes *d* in das Eudiometer geführt. Dann wurde die flüssige Luft soweit herausgelassen, dass der Meniscus etwa 1 mm tiefer, als das Ende *b* stand. Jetzt konnte man neue Luftmenge verflüssigen, und in dem Augenblicke, wo die Trennungsfläche deutlich war, einen Theil von der neu verflüssigten Menge durch das Röhrchen *a* in das zweite Eudiometer hineinführen.

Aus den Analysen, welche mein Assistent, Hr. Aleksandrowicz, ausführte, ergab sich folgende Zusammensetzung (in Volumentheilen):

---

1) Die Figur stellt nur den zum Verständniss der Methode unentbehrlichen Theil des in der citirten Abhandlung beschriebenen Apparates dar.

Sauerstoff.

| | untere Flüssigkeit | obere Flüssigkeit |
|---|---|---|
| I. Versuch . . . | 21,3 | 18,7 |
| II. „ . . . | 21,5 | 18,5 |
| III. „ . . . | 21,28 | 17,3 |

Inwieweit diese Zusammensetzung beider Flüssigkeiten veränderlich ist, konnte nicht näher festgestellt werden wegen der Nothwendigkeit, diese Versuche vorläufig abzuschliessen. Das Ueberwiegen des Sauerstoffes in der unteren Flüssigkeit findet seine Erklärung in der leichteren Verflüssigbarkeit dieses Gases. Das Getrenntwerden beider Flüssigkeiten wird durch die verschiedene Dichtigkeit begünstigt, da stickstoffreichere Luft specifisch leichter ist.

Zum Schluss will ich noch eine optische Erscheinung erwähnen. Soll der Meniscus — nachdem die Flüssigkeit durch das Hinzulassen des Gases unsichtbar gemacht worden ist — sich zeigen, so wird in dem Verflüssigungsrohr an der Stelle, wo er zum Vorschein kommt, zuerst eine schwache gelborangene farbige Trübung bemerkt, die in dem Augenblicke verschwindet, in welchem der Meniscus aus dem Schaume deutlich hervortritt. Diese Erscheinung tritt so regelmässig auf, dass, wenn man das Auge etwas geübt hat und nicht weiss, wie viel Gas man in das Verflüssigungsrohr eingelassen hat, man im Stande ist, vorherzusagen, an welcher Stelle der Röhre der Meniscus entstehen wird.

Die Trübung kommt nie an der Stelle des Rohres vor, wo die trennende Fläche zwischen beiden Flüssigkeiten vorhanden ist und wird offenbar durch die noch dunklen Vorgänge veranlasst, welche in derjenigen Schicht des Körpers stattfinden, wo die Flüssigkeit durch den entstehenden Meniscus von dem Gase abgegrenzt werden soll. Es ist dies um so auffallender, als die flüssige Luft vollständig farblos ist.[1])

1) Die erwähnte Erscheinung steht wahrscheinlich im Zusammenhange mit der Trübung, welche Avenarius bei Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Aceton im kritischen Zustande beobachtete, wobei diese Flüssigkeiten für einige Secunden gelb, roth oder sogar braun gefärbt erschienen. Pogg. Ann. **151.** p. 306. 1874.

## XI. *Messung der electromotorischen Kraft des electrischen Lichtbogens; von Victor von Lang.*

(Aus dem 91. Bde. der Sitzungsber. der k. Acad. der Wiss. zu Wien. II. Abth. Aprilheft. 1885; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Widerstand galvanischer Elemente, von denen gleiche Exemplare zu Gebote stehen, kann bekanntlich mit der Wheatstone'schen Brücke dadurch bestimmt werden, dass man eine gleiche Anzahl derselben gegeneinander schaltet und den Widerstand dieser Combination auf die gewöhnliche Weise ermittelt. Dividirt man das gefundene Resultat durch die Anzahl der benutzten Elemente, so erhält man den Widerstand eines derselben.

Eine andere Methode, welche auch eine gerade Anzahl gleicher Elemente erfordert, ist folgende: Sämmtliche $(2n)$ Elemente werden hintereinander geschaltet und durch einen passenden Drahtwiderstand geschlossen. Auf diesem Drahte suche man nun zuerst den Punkt $B$, welcher dasselbe Potential hat, wie der Halbirungspunkt $A$ der Batterie auf der Verbindung des $n$. mit dem $(n+1)$. Elemente. Hat man diesen Punkt $B$ gefunden, so kann man dann auf die gewöhnliche Weise mit der Wheatstone'schen Brücke den Widerstand der Leitung zwischen den Punkten $A$ und $B$ bestimmen. Da zwischen $A$ und $B$ zwei, wenigstens näherungsweise identische Leitungen existiren, so wird der gefundene Widerstand, bei gehöriger Berücksichtigung der Zuleitungsdrähte, die Hälfte des Widerstandes der halben Batterie sein. Bei gleicher Anzahl von Elementen ist also das unmittelbare Beobachtungsresultat dieser Methode nur der vierte Theil von dem der ersten Methode.

Das Aufsuchen des Punktes $B$ besteht natürlich darin, dass man auf dem Schliessungsdraht der Batterie den Punkt sucht, der, mit $A$ verbunden, keinen Strom gibt. Hierzu kann man gleich das Galvanometer der Wheatstone'schen Brücke benutzen, nur darf dasselbe in diesem Falle nicht in die Brücke gelegt sein. Man kann ja bekanntlich in der ursprünglichen Wheatstone'schen Drahtcombination, Mess-

batterie und Galvanometer vertauschen, welche Anordnung ja auch in dem Siemens'schen Universalgalvanometer befolgt ist.

Beistehender Holzschnitt, Fig. 1, gibt eine Uebersicht der Schaltung nach der zweiten Methode. Bei einem mit dem Siemens'schen Universalgalvanometer und zwei kleinen Daniell'schen Elementen angestellten Versuche erhielt ich nach der ersten Methode als Gesammtwiderstand dieser zwei Elemente 0,69. Die beiden Elemente wurden hierauf hintereinander geschaltet und durch einen kurzen, dünnen Draht geschlossen; die zweite Methode ergab dann 0,17, was in der That der vierte Theil der ersten Zahl.

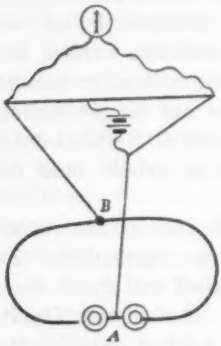


Fig. 1.

Nachdem ich so die Brauchbarkeit der zweiten Methode geprüft hatte, beschloss ich, nach derselben die electromotorische Gegenkraft des electrischen Lichtbogens zu bestimmen. Edlund[1]), welcher diese Erscheinung vor längerer Zeit auffand, bestimmte sie dadurch, dass er den scheinbaren Widerstand des electrischen Lichtbogens bei verschiedener Entfernung der beiden Kohlen mass. Dieser Widerstand ist nicht wie ein gewöhnlicher, proportional der Länge, sondern ist eine lineare Function derselben. Der constante Theil dieser Function kann als eine electromotorische Gegenkraft aufgefasst werden.

Aehnliche Versuche wurden später mit Hülfe von Dynamomaschinen zuerst von Frölich[2]) und in jüngster Zeit von Peukert[3]) angestellt. Besonders die letzten Messungen scheinen sehr sorgfältig ausgeführt zu sein und gaben eine Gegenkraft von 35 Volt, welcher hohe Betrag offenbar Hrn.

1) Edlund, Pogg. Ann. **131.** p. 536. 1867; **133.** p. 353. 1868; **134.** p. 250, 337. 1868; **139.** p. 353. 1870; **140.** p. 552. 1870.
2) Frölich, Electrotechn. Zeitschr. **4.** p. 150. 1883.
3) Peukert, Electrotechn. Zeitschr. **6.** p. 111. 1885.

Peukert befremdete, obwohl er mit dem Resultate meiner eigenen Messung in bester Uebereinstimmung ist.

So wahrscheinlich nun die bisherigen Versuche die Ansichten Edlund's über den Widerstand des electrischen Lichtes machen, so bilden diese Versuche doch mehr eine indirecte Bestätigung, und es dürfte nicht ohne Interesse sein, durch den nachfolgenden Versuch auch einen directen Nachweis der electromotorischen Gegenkraft des electrischen Lichtes zu erhalten. Ueber die eigentliche Natur dieser Erscheinung gibt das Nachfolgende allerdings keinen Aufschluss.

Es wurden 58 Bunsenelemente mittlerer Grösse hintereinander geschaltet und durch zwei electrische Lichter ($L, L^1$) möglichst symmetrisch geschlossen. Die beiden Lichter waren natürlich auch hintereinander geschaltet; zu denselben wurden Kohlenstäbe von 5 mm Durchmesser benutzt. Beide Kohlen waren mittelst horizontaler Schlitten durch Schrauben verstellbar, sodass der Lichtbogen, dessen Bild mit einer Linse auf die Wand projicirt wurde, leicht regulirt werden konnte. Die Regulirung des einen Lichtes besorgte Prof. F. Exner, die des anderen Dr. E. Lecher. Das gleichzeitige Brennen beider Lichter war freilich eine grosse Schwierigkeit, doch gelang es nach einigen Versuchen immerhin, die beiden Lichter gleichzeitig und in gleicher Stärke für einige Secunden ohne Zischen zum Leuchten zu bringen. Die Entfernung der beiden Kohlen betrug hierbei freilich nur etwa $^1/_3$ mm.

Das Siemens'sche Universalgalvanometer erwies sich in diesem Falle als viel zu empfindlich und wurde durch eine einfache Messbrücke mit geradem Platindraht (92 cm lang) ersetzt, unter Benutzung einer verticalen Telegraphenbussole von Hipp. Als Messbatterie dienten sechs grössere Smeeelemente und als Vergleichswiderstand eine Drahtrolle von 4 S.-E.

Von den beiden Punkten $A$ und $B$ lag der erstere natürlich auf der Verbindung des 29. mit dem 30. Elemente; der Punkt $B$ dagegen an dem Ende einer Contactkurbel, welche über eine Reihe von elf Widerständen zu 0,1 S.-E. spielt. Diese Widerstände, in den Kreis der Batterie symmetrisch

eingeschaltet, waren je aus zwei Spiralen 2 mm dicken Kupferdrahtes gebildet und erwärmten sich nur unbedeutend; sie reichten zur Auffindung des Punktes *B* nur hin, wenn die beiden Lichter nicht zu ungleich brannten.

Statt jedes Lichtes konnten auch Widerstände eingeschaltet werden, um dieselbe Stromstärke wie beim Leuchten der Kohlen zu erzielen. Hierzu standen nur zwei Widerstandskästen mit aufgerollten Drähten von ungefähr 1 mm Dicke zur Verfügung. Diese Drähte erhitzten sich sehr stark, was für den angegebenen Zweck ziemlich gleichgültig ist. Wollte man jedoch aus den nachfolgenden Messungen nicht nur die electromotorische Kraft des Lichtbogens, sondern auch seinen allerdings fast verschwindenden Widerstand ableiten, so müsste man den genauen Werth der eingeschalteteten Widerstände kennen.

Zur Messung der Stromstärke war in der Hauptleitung eine Tangentenbussole eingeschaltet, welche durch eine Nebenschliessung ausgeschaltet werden konnte. Prof. K. Exner hatte die Güte, diese Bussole abzulesen; der Natur der Sache nach war dies auch mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da die Nadel der Bussole meist mehr Zeit erfordert hätte, um ganz zur Ruhe zu kommen, als die Lichter constant erhalten werden konnten. Leider stand mir kein anderes Ampèremeter mit rascherer Angabe zur Verfügung. Der Holzschnitt, Fig. 2, gibt eine Uebersicht der jetzigen Versuchsanordnung.

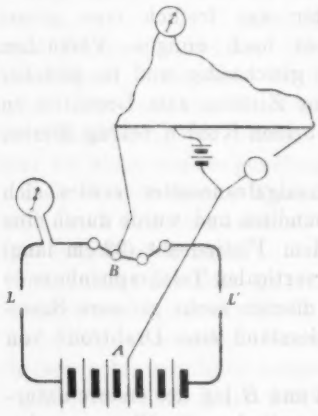


Fig. 2.

Mit den beiden Lichtern wurden nun im ganzen folgende zwölf Messungen ausgeführt. Die erste Columne enthält die Ordnungszahl des Versuchs, die zweite gibt die Stromstärke in Ampère, die dritte den beobachteten Wider-

stand in Centimetern. Dieser Widerstand wäre noch um den Widerstand der zwei Zuleitungsdrähte zur Brücke zu verringern und dann mit zwei zu multipliciren, um den Widerstand der halben Batterie plus dem eines Lichtes und der halben Hauptleitung zu erhalten.

| Nr. | 2 | 3 | 4 | 5 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *A* | 7,21 | 4,27 | 4,27 | 4,49 | 4,27 | 4,14 | 4,49 | 8,21 | 4,49 | 3,46 | 4,27 | 4,27 | Mittel 4,33, |
| Ω | 1,77 | 1,62 | 1,62 | 1,85 | 1,89 | 1,70 | 1,70 | 1,70 | 1,85 | 1,77 | 1,96 | 2,15 | „ 1,82. |

Bei Bildung dieses Mittels wurden die Beobachtungen 2, 11 und 13 nicht berücksichtigt, welche in der Stromstärke jedenfalls fehlerhaft sind.

Zwischen diesen Beobachtungen wurden solche angestellt, wo jedes der electrischen Lichter durch einen Widerstand ersetzt war. Natürlich wurden beide Widerstände gleichgewählt, und ist ihre gemeinsame Grösse in der nachfolgenden Aufzählung der Versuche in Siemens-Einheiten angegeben. Dem früher Gesagten zufolge können aber diese Zahlen wegen der Erwärmung der Drähte zu keinen weiteren Rechnungen benutzt werden.

| Nr. | 1 | 6 | 7 | 16 | 17 | 18 | 19 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 8 | 6 | 7 | 8 | 8 | 7 | S. E. |
| *A* | 3,73 | 5,11 | 4,49 | 4,65 | 4,07 | 4,06 | 4,49 | Mittel 4,37, |
| Ω | 6,72 | 5,66 | 6,04 | 6,04 | 6,53 | 7,02 | 6,04 | „ 6,29. |

Vergleicht man die Mittel beider Versuchsreihen, für welche die Stromstärke gleich ausfällt, so sieht man, dass die beobachteten Widerstände sich um 4,47 Ω, also für eine Hälfte der Hauptleitung um 8,94 Ω unterscheiden. So viel beträgt somit der durch die electromotorische Gegenkraft eines der electrischen Lichter compensirte Widerstand. Um daher diese Kraft selbst zu finden, haben wir nur diesen Widerstand mit der Stromstärke zu multipliciren, was eine electromotorische Kraft von 39 V. gibt.

Auf die absolute Grösse der letzten Zahl lege ich natürlich keinen besonderen Werth. Dazu müsste der Versuch mehr als einmal und womöglich mit einer stärkeren Batterie angestellt werden. Ich weiss aber nicht, ob ich in nächster Zeit im Stande sein werde, den Versuch zu wiederholen.

Derartige Experimente sind mir nämlich durch die ungünstigen Räumlichkeiten des physikalischen Cabinets äusserst erschwert. Den beschriebenen Versuch mussten wir in einem wenige Quadratmeter grossen, niedrigen, gewölbten Raum ausführen, in welchen die Treppe mündet, die nach dem Keller führt, wo die Batterie aufgestellt war. Die Salpetersäuredämpfe, sowie das zur Ventilation nöthige Oeffnen der Fenster verursachten mir einen heftigen Katarrh, der mich vor einer Wiederholung des Experimentes sehr abschreckt.

Namentlich wäre die Untersuchung auch für andere Körper, statt der Kohle, durchzuführen.

## XII. *Berichtigung einer Angabe des Hrn. v. Kolenko in Betreff der thermoelectrischen Vertheilung an Bergkrystallen; von W. Hankel.*

In meinen beiden Abhandlungen über die electrischen Erscheinungen an Bergkrystallen [1]) habe ich gezeigt, dass auf einfachen Individuen dieses Minerales beim Erkalten diejenigen Kanten des Prismas, welche die Trapezoëderflächen tragen, positive, die zwischen liegenden dagegen negative Electricität zeigen.

Im Jahre 1880 glaubte Hr. Friedel aus seinen Versuchen, wobei er eine erwärmte metallische Halbkugel auf den Krystall legte, schliessen zu müssen, dass die thermoelectrische Vertheilung auf den Bergkrystallen der von mir angegebenen im Zeichen gerade entgegengesetzt sei.

In meiner Abhandlung über die actino- und piëzoelectrischen Eigenschaften des Bergkrystalles und ihre Beziehung zu den thermoelectrischen, sowie in einer späteren Erwiderung [2]) auf die Angaben des Hr. Friedel habe ich aber

1) Hankel, Abh. der k. sächs. Ges. d. Wiss. (7. Abh.) **13.** p. 323. 1866 und 15. Abh. ebendas. **20.** p. 457. 1881.

2) Hankel, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss.; math.-phys. Cl. 1883; Wied. Ann. **19.** p. 818.

nachgewiesen, dass derselbe bei dem von ihm befolgten Verfahren gar nicht die thermoelectrischen, sondern die von mir als actinoelectrische bezeichneten Vorgänge beobachtet hat, und dass sonach die von mir festgestellte Lage der electrischen Pole die richtige ist.

Im Jahre 1884 hat nun Hr. v. Kolenko nach einem von Hrn. Kundt[1]) vorgeschlagenen Verfahren die electrischen Eigenschaften des Bergkrystalles untersucht[2]) und glaubt die Lage der positiven und negativen Pole auf den Kanten desselben wieder gerade entgegengesetzt zu finden, als solche vor mir nachgewiesen worden.

Diese Angabe des Hr. v. Kolenko ist aber eine durchaus irrige; ich werde sogleich den Beweis liefern, dass Hr. v. Kolenko bei seinem Verfahren gar nicht die Thermoelectricität, sondern vielmehr eine fremde, von ihm durch eben dieses Verfahren erst künstlich auf der Oberfläche der Bergkrystalle angehäufte Electricität beobachtet hat.

Hr. v. Kolenko erwärmt den Bergkrystall im Luftbade bis etwa 50° C., überfährt ihn nach dem Herausnehmen schnell mit der Flamme einer Alkohollampe, „um von seiner Oberfläche die Electricität zu beseitigen", und bestäubt ihn dann mit einem aus gleichen Theilen Mennige und Schwefel bestehenden feinen Pulver. Er befolgt hierbei das von Hr. Kundt vorgeschlagene Verfahren. Während aber Hr. Kundt es unentschieden lässt, welcher electrischen Erregung die nach dieser Methode bestimmten Pole ihre Entstehung verdanken, nimmt Hr. v. Kolenko dieselben als thermo- oder, wie er sie bezeichnet, als pyroelectrische.

Es ist mir nicht wohl erklärlich, wie Hr. v. Kolenko, als er die Lage der positiven und negativen Pole der von mir angegebenen gerade entgegengesetzt fand, sich nicht die Frage nach dem Grunde dieses Widerspruches vorgelegt hat und denselben aufzuklären bemüht gewesen ist. Es hätte zur Aufklärung dieses Widerspruches nur der sorgfältigen Lesung meiner ihm vorliegendem Abhandlung über die actino-

1) Kundt, Sitzungsber. d. k. preuss. Acad. d. Wiss. 1883.

2) v. Kolenko, Zeitschr. für Krystallographie u. Mineralogie von P. Groth. 9. p. 1. 1884.

und piëzoelectrischen Eigenschaften des Bergkrystalles u. s. w. bedurft. Diese Abhandlung enthält nämlich unter der gross gedruckten Ueberschrift „Ueber die Wirkung des Ueberstreichens eines Bergkrystalles mit einer Alkoholflamme“ eine ausführliche genaue Darlegung der Vorgänge, welche bei solchem Ueberstreichen eintreten.

Nachdem ich daselbst p. 527 in Bezug auf die Krystalle des Turmalins, Topases u. s. w. hervorgehoben, dass ein Ueberstreichen mit der Alkoholflamme alle auf derselben vorhandene Electricität beseitigt, heisst es dann p. 528 weiter:

„Ganz anders gestalten sich nun die Vorgänge beim Bergkrystalle, wenn seine Oberfläche mit einer Alkoholflamme überstrichen wird. Die von der Alkoholflamme ausgehende Strahlung erregt in dem Krystalle eine actinoelectrische Spannung; dieselbe wird aber durch die mittelst der Flamme auf die Oberfläche übertragene entgegengesetzte Electricität neutralisirt. Würde die Strahlung unverändert fortbestehen, so würde also der Krystall unelectrisch erscheinen. Mit dem Zurückziehen der Flamme hört aber die Strahlung auf, und zugleich verliert die Oberfläche ihre Ableitung. Sofort verschwindet nun die im Krystall entstandene actinoelectrische Spannung, während die ihr entgegengesetzte auf der isolirenden Oberfläche haftende nicht entweichen kann und nach aussen hin wirksam wird. Die Oberfläche des Krystalles muss also nach dem Bestreichen mit der Alkoholflamme eine electrische Spannung zeigen, welche mit der beim Erwärmen auftretenden übereinstimmt; denn die actinoelectrische Spannung hat dasselbe Vorzeichen, wie die beim Erkalten erscheinende, die durch sie auf der Oberfläche gebunden gewesene und jetzt frei gewordene daher dasselbe, wie die beim Erwärmen entstehende, und diese letztere ist es eben, welche auf den genäherten Platindraht vertheilend wirkt. Auch erreicht der im Electrometer entstehende Ausschlag sehr schnell sein Maximum, weil die Actinoelectricität rasch verschwindet.“

„Auf warmen Bergkrystallen tritt derselbe Vorgang beim Ueberstreichen mit der Alkoholflamme auf, wie bei Krystallen von gewöhnlicher Temperatur.“

„Auf Krystallen, welche durch Strahlung stark actinoelectrisch erregt werden, lässt sich durch Ueberstreichen mit der Alkoholflamme leicht eine so starke electrische Spannung erzeugen, dass das Goldblättchen des Electrometers ganz aus dem Felde des Mikroskopes getrieben wird."

Die im Vorstehenden beschriebene, auf der Oberfläche der Bergkrystalle durch die Alkoholflamme angehäufte Electricität ist es nun, welche Hr. v. Kolenko bei seinen Bestäubungsversuchen sichtbar macht. Da diese künstlich der Oberfläche zugeführte Electricität im Vorzeichen mit der beim Erwärmen der Krystalle auftretenden übereinstimmt, Hr. v. Kolenko aber die Electricität des erkaltenden Krystalles zu beobachten wähnte, so mussten seine Angaben über die Beschaffenheit der electrischen Pole gerade entgegengesetzt lauten, als sie in Wirklichkeit ist.

Hr. v. Kolenko hat die Bergkrystalle allerdings 40 bis 50° (im Sommer bis 60°) erwärmt und dann mit der Flamme bestrichen. Diese Erwärmung hat aber nur gedient, um die Oberfläche der Bergkrystalle gut isolirend zu machen. Selbstverständlich wird die künstlich durch die Flamme angehäufte Electricität sogleich wieder verschwinden, wenn die Oberfläche des Krystalles schlecht isolirt, was namentlich bei kalten Krystallen infolge des aus der Alkoholflamme niedergeschlagenen Wasserdampfes eintreten muss.

Um die Bestäubungszeichnungen nach dem Hindurchziehen durch die Flamme zu beobachten, braucht man übrigens stark actinoelectrisch erregbare Bergkrystalle mit gut isolirender Oberfläche bei sehr trockner Luft zuvor nicht zu erwärmen. Es genügt, z. B. den in der oben angeführten Abhandlung unter Nr. 12 angeführten Krystall von gewöhnlicher Zimmertemperatur mit der Alkoholflamme zu überstreichen und dann zu bestäuben, um die Kanten abwechselnd roth und gelb erscheinen zu sehen. Ist der Krystall zuvor erwärmt, so treten natürlich wegen erhöhter Isolirung der Oberfläche die Zeichnungen noch besser hervor.

Da die durch das Ueberstreichen mit der Alkoholflamme auf den Bergkrystallen angehäufte Electricität auf der Oberfläche hängt, so ist sie sehr geeignet, durch die Bestäubung

mit dem Gemische aus Mennige und Schwefel sichtbar zu werden. Viel schwieriger ist es, die thermoelectrische Vertheilung, bei welcher die Verhältnisse wesentlich andere sind, durch dieses Verfahren hervortreten zu lassen; es gelingt dies nur bei solchen Krystallen, welche überhaupt eine starke Thermoelectricität zeigen.

So wurde z. B. ein solcher Krystall (Nr. 4 meiner Abhandlung) 2 Stunden hindurch auf der Temperatur von 140° C. erhalten, dann, ohne ihn zu berühren, zur Abkühlung hingestellt und nach Verlauf von 6 Minuten mit dem Pulver bestäubt. Die jetzt auf der Oberfläche erscheinenden Zeichnungen stimmten mit der von mir mittelst des Electrometers gefundenen Vertheilung überein, waren also der nach einem Erwärmen bis 40° und Ueberstreichen mit der Alkoholflamme sichtbaren gerade entgegengesetzt. Die Zeichnungen traten aber in dem letzteren Falle, also nach dem Ueberstreichen mit der Alkoholflamme, immer viel deutlicher hervor, als die durch die Thermoelectricität nach einem Erhitzen bis 140° und darauf folgenden Erkalten erzeugten.

Wenn es sich also nur um eine krystallographische Bestimmung der Beschaffenheit der Kanten eines Bergkrystalles, welcher keine Rhomben- und Trapezoëderflächen zeigt, handelt, so kann, falls der Krystall überhaupt leicht actinoelectrisch erregbar ist, die Bestäubung eines bis 40° erwärmten und dann mit der Alkoholflamme überstrichenen Krystalles ein rasches und bequemes Mittel gewähren, um die Kanten zu ermitteln, auf welchen die Rhomben- und Trapezoëderflächen bei ihrem Vorhandensein liegen würden. Die auf den Kanten entstehenden Zeichnungen geben aber nicht die thermoelectrische Polarität der Kanten an, sondern weisen, wie oben erläutert, eine auf denselben erst künstlich angehäufte Electricität nach.

Wenn Hr. v. Kolenko meint, dass erst nach seinen Erfahrungen durch die Untersuchung der thermoelectrischen Eigenschaften des Quarzes, z. B. durch die Untersuchung einer Fläche eines beliebigen Rhomboëders oder einer Prismenkante die Bestimmung des Sinnes der Drehung möglich sei, so ist er insoweit im Irrthum, als ich in meiner Ab-

handlung[1]) bereits gezeigt habe, wie die Kenntniss des electrischen Verhaltens der bezeichneten Fläche oder Kante die rechts- oder linksdrehende Beschaffenheit des betreffenden Krystalles nachweist. Selbstverständlich lauten die von Hr. v. Kolenko aufgestellten Regeln genau wie die von mir ausgesprochenen, nur dass er den Polaritäten die entgegengesetzten Vorzeichen zuschreibt.

Da bei den Bergkrystallen auf den Rhomboëderflächen öfter der ganze untere Rand dieselbe Polarität, nur rechts und links in verschiedener Stärke zeigt, so habe ich mit Rücksicht hierauf die Regel so gefasst: „Bei linken Krystallen nimmt am oberen Ende auf den Flächen des sogenannten Hauptrhomboëders die electrische Spannung nach rechts hin in negativem Sinne zu . . . .; auf den Flächen des Nebenrhomboeders wächst in derselben Richtung die positive.“ Diese Worte sagen also, dass bei linken Krystallen auf den Flächen des Hauptrhomboëders die negativen und auf den Flächen des Nebenrhomboëders die positiven Pole an der rechten Seite liegen.

„In gerade entgegengesetzter Weise ändern sich nun die Intensitäten der electrischen Spannungen auf den rechten Krystallen,“ d. h. die negativen Pole liegen auf den Hauptrhomboëderflächen, und die positiven auf den Nebenrhomboëderflächen an der linken Seite. Ebenso lautet die Regel (abgesehen vom Vorzeichen) bei Hrn. v. Kolenko.

Weiter hin heisst es in meiner Abhandlung: „An Stelle der Prüfung einer Rhomboëderfläche kann auch die Bestimmung des thermoelectrischen Verhaltens einer Prismenkante treten. Liegt die untersuchte Kante z. B. am oberen Ende zur Rechten einer grossen Rhomboëderfläche (Hauptrhomboeder), so ist der Krystall ein linker, wenn diese Kante negativ, dagegen ein rechter, wenn sie positiv ist.“ Hr. v. Kolenko sagt ebenso: „Die negative Electricität an der rechten Seite der Hauptrhomboëderfläche oder an der linken Seite des Nebenrhomboëders bestimmt die rechte Drehung des Quarzes; die negative Electricität an der linken Seite

1) p. 485 u. 486.

des Hauptrhomboëders oder an der rechten Seite des Nebenrhomboëders bestimmt die Drehung nach links."

Durch die von mir aufgestellte Regel ist also der Sinn der Drehung bereits vollständig bestimmt worden.

## XIII. *Projection der Interferenz der Flüssigkeitswellen; von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. d. phys.-med. Societät zu Erlangen, vom 13. Juli 1885; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Zwei gleiche Wellensysteme werden auf der Oberfläche von in einer flachen Schale befindlichem Quecksilber erregt durch eine Stimmgabel, an deren Zinken, die Fortsetzung derselben bildend, zwei Eisendrähte mit Klebwachs befestigt sind. Die mit einem Resonanzkasten versehene Stimmgabel wird, mit den Zinken nach unten, von einem Stativ festgehalten, sodass die Spitzen der Eisendrähte ein wenig in das Quecksilber eintauchen. Die Stimmgabel wird mittelst einer zweiten, gleichgestimmten Gabel durch Resonanz zum Schwingen gebracht, um andere als die gewünschten Wellen, welche beim directen Anstreichen oder Anschlagen unvermeidlich entstehen würden, auszuschliessen. Das vom Heliostaten oder der electrischen Lampe kommende Lichtbündel wird durch eine Linse auf dem Rande einer verticalen, um ihre horizontale Axe drehbaren Metallscheibe concentrirt, welche längs ihrem Rande von einer Anzahl gleichweit abstehender Löcher durchbohrt ist. Der aus einem dieser Löcher austretende Lichtkegel wird von einem ebenen Spiegel unter einem Winkel von etwa 45° auf die Quecksilberoberfläche reflectirt, und das reelle, vergrösserte Bild der letzteren mittelst einer geeigneten Linse auf einem verticalen Schirme entworfen. Steht die Lochscheibe still, so sieht man auf dem Schirme die Wellenringe selbst nicht, weil dieselben zu rasch aufeinander folgen; man sieht aber ein System abwechselnd hellerer und dunklerer homofocaler Hyperbeln, deren gemeinsame Brennpunkte mit den Eintauchungsstellen der Drahtspitzen zusammenfallen; die helleren Hyperbeln sind die Orte aller

Punkte, in welchen die beiden Wellensysteme sich aufheben. Dreht man aber die Scheibe, so werden in der dadurch bewirkten intermittirenden Beleuchtung auch die Wellenringe selbst sichtbar, und man findet leicht eine solche Drehungsgeschwindigkeit, dass die Wellen still zu stehen scheinen. Es erscheint alsdann auf dem Schirme fixirt genau die Zeichnung, welche in meinem Werkchen: „Das Wesen des Lichts“ (Leipzig, 1874) auf p. 202 die Interferenz zweier Flüssigkeitswellen darstellt. Dreht man etwas langsamer oder etwas rascher, so scheinen die Wellenringe von den Erregungsmittelpunkten nach aussen oder nach innen gegen die Mittelpunkte hin langsam fortzuschreiten.

## XIV. *Sichtbare Darstellung des Brennpunktes der ultrarothen Strahlen durch Phosphorescenz;* von *E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. d. phys.-med. Societät zu Erlangen, vom 13. Juli 1885; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bekannt ist der Versuch von Tyndall, mittels einer undurchsichtigen Kugellinse, die man dadurch erhält, dass man ein kugelförmiges Fläschchen mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff füllt, die dunkeln ultrarothen Strahlen, für welche diese Lösung durchgängig ist, in einem Brennpunkt zu sammeln, und die erhöhte Wärmewirkung in diesem Punkte durch Entzündung von Feuerschwamm oder Schiessbaumwolle oder durch Erglühen von Platin nachzuweisen.

Man kann nun diesen Brennpunkt sehr leicht sichtbar machen mit Hilfe gewisser phosphorescirender Substanzen. Es eignet sich hierzu die Balmain'sche Leuchtfarbe, noch besser aber ein grünlichblau phosphorescirendes Schwefelcalcium, dessen Eigenschaften ich früher[1]) beschrieben habe. Ist dasselbe nämlich durch Tageslicht zu schwacher Phosphorescenz erregt, so wird es durch die weniger brechbaren, insbesondere aber durch die ultrarothen Strahlen zu starkem

1) Lommel, Wied. Ann. **20.** p. 853. 1883. Sitzungsber. d. Münchn. Acad. **13.** p. 415. 1883. Erlanger Sitzungsber. **16.** p. 6. 1883–84.

Aufleuchten angefacht, welches bei mässiger Intensität der einwirkenden Strahlung stundenlang dauert, und selbst nach Aufhören der Bestrahlung allmählich abklingend noch geraume Zeit sichtbar bleibt; nach erfolgtem Abklingen erscheint dann an der bestrahlten Stelle ein dunkler Fleck, weil hier infolge der gesteigerten Ausgabe die Leuchtkraft vermindert oder ganz zerstört worden ist.

Macht man sich aus dieser Substanz einen transparenten Schirm, indem man eine dünne Schicht des Pulvers zwischen zwei am Rande verkitteten Glasplatten ausbreitet, so kann man, wie ich früher[1]) gezeigt habe, auf demselben das ultrarothe Gebiet des Spectrums in grünlich blauem Phosphorescenzlicht strahlend neben dem rothen Ende des Spectrums, sowohl auf der Vorder- als auf der Rückseite des Schirms, sehr schön wahrnehmen.

Denselben Schirm kann man benutzen, um jenen dunklen Brennpunkt sichtbar zu machen. Fängt man ihn auf dem Schirme auf, so erscheint er als sehr heller Fleck auf dem schwach leuchtenden Grunde und verwandelt sich nach längerer Einwirkung in einen schwarzen Fleck, der den Eindruck macht, als sei in die helle Fläche ein Loch hineingebrannt.

Statt der Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche beide Substanzen ihre Unannehmlichkeiten haben, verwende ich eine Lösung von Nigrosin in Chloroform oder in Alkohol; diese Lösungen sind vollkommen schwarz und lassen nur ultrarothe Strahlen durch. Der Alkohol allerdings übt auf die ultrarothen Strahlen starke Absorption aus; die alkoholische Lösung gibt daher einen Brennpunkt von nur geringer Wärmewirkung. Dieser Umstand ist für den obigen Versuch aber gerade von Vortheil, da das Leuchten der sehr empfindlichen phosphorescirenden Substanz länger dauert und die Schwärzung nicht so rasch eintritt, als wenn der Brennpunkt intensiver wäre. Einen zur Demonstration der Wärmewirkungen hinreichend heissen Brennpunkt gibt die viel besser diathermane Chloroformlösung; in dem noch diathermaneren Schwefelkohlenstoff ist das Nigrosin unlöslich.

1) Lommel, Wied. Ann. **20.** p. 851. 1883. Sitzungsber. d. Münchn. Acad. **13.** p. 413. 1883. Erlanger Sitzungsber. **16.** p. 5. 1883—84.

Bei der grossen Empfindlichkeit der phosphorescirenden Substanz für die ultrarothen Strahlen sind so mächtige Lichtquellen, wie die obengenannten, nicht erforderlich; eine Gas-, Lampen- oder Kerzenflamme genügt, um die Erscheinung zu zeigen. Mittels des kugelförmigen Fläschchens oder besser mittels einer Linse unter Zwischenschaltung eines mit der schwarzen Flüssigkeit gefüllten planparallelen Troges erhält man auf dem Schirme ein scharfes helles (positives) Bild der Flamme auf dunklem Grunde, welches auch nach Aufhören der Bestrahlung mit allmählich abnehmender Lichtstärke noch andauert, um sodann in ein dunkles (negatives) Bild auf hellerem Grunde sich zu verwandeln. Es ist dies eine Art Photographie mittels der unsichtbaren ultrarothen Strahlen.

---

## XV. *Ueber die Bestimmung der beim Bunsen'schen Eiscalorimeter geschmolzenen Eismenge; von Ad. Blümcke.*

(Aus dem phys. Laboratorium der Techn. Hochschule zu München.)

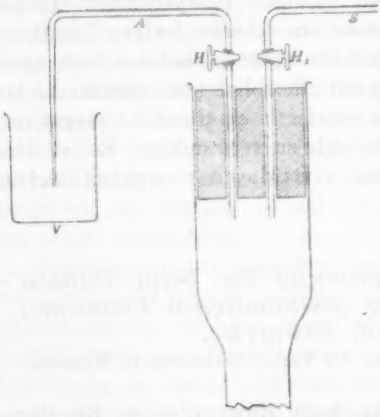
Bekanntlich kann man beim Bunsen'schen Eiscalorimeter die geschmolzene Eismenge aus der Verschiebung des Quecksilbers in einem Scalenrohre ermitteln, oder indem man die aufgesogene Quecksilbermenge durch Wägung bestimmt. Jede dieser Methoden hat ihre Vor- und Nachtheile.

Zugegeben, dass die letztere die genauere ist, so macht sie doch zur Beobachtung des freiwilligen Abschmelzens oder Weiterfrierens des Eiscylinders eine grössere Zahl zeitraubender Wägungen nöthig; wobei noch zu berücksichtigen ist, dass man in der Regel ein Eiscalorimeter und eine Wage nicht in einem und demselben Raume aufstellen wird.

Soll bei Anwendung eines Scalenrohrs eine möglichst grosse Genauigkeit erzielt werden, so muss man eventuell die Länge derselben unverhältnissmässig gross nehmen. Ich möchte deshalb vorschlagen, die beiden Methoden in der Weise zu verbinden, dass man sich zur Bestimmung der durch den Versuch geschmolzenen Eismenge der Wägung bedient, dagegen zur Ermittelung der infolge des freiwilligen

Abschmelzens oder Weiterfrierens des Eiscylinders nöthigen Correctur ein Scalenrohr verwendet, welches keineswegs gross zu sein braucht. Die prinzipielle Anordnung des Apparates erhellt aus beigegebener Figur.

In dem den offenen Schenkel des Calorimeters verschliessenden Stöpsel sind sowohl ein Scalenrohr *S*, als auch ein zum Aufsaugen des Quecksilbers aus dem Gefäss *V* dienendes Rohr *A* angebracht. Beide sind durch einen Hahn verschliessbar. Wird das Instrument nicht zu Versuchen benutzt, so ist der Hahn *H* des Rohres *A* offen, derjenige $H_1$ des Scalenrohres *S* geschlossen.




Vor dem Versuch wird gleichzeitig $H_1$ geöffnet und *H* geschlossen, die Menge des in *V* befindlichen Quecksilbers wird durch Wägung bestimmt, und die Verschiebung des Quecksilberfadens im Scalenrohr beobachtet.

Beim Beginn des Versuchs schliesst man $H_1$ und öffnet *H*; ist derselbe beendet, so wird *H* geschlossen und $H_1$ geöffnet, das Quecksilber in *V* gewogen und wiederum im Scalenrohr die Verschiebung des Quecksilberfadens beobachtet.

Um in *S* das Quecksilber wieder auf den Anfangspunkt zurückzustellen, ist es nur nöthig, am offenen Ende desselben bei geöffneten *H* und $H_1$ zu saugen und dann *H* zu schliessen.

Ich habe zwar noch nicht Gelegenheit gefunden, die eben beschriebene Vorrichtung zu erproben; ihre Anwendbarkeit dürfte aber in die Augen springen, und ich zweifle nicht, dass sie die Vorzüge der beiden Methoden in befriedigender Weise vereinigt.

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.